33.077

III 6803

UNIVERSITATEA "AL.I.CUZA" IASI
FACULTATEA DE FIZICA

MARGARETA ŢIBU

FIZICA ATOMULUI SI MOLECULEI

Partea I-a

Fascicula I-a

052060
B.C.U. - IASI

IASI - 1 9 8 5

I. 33.677
Univ. „Al. I. Cuza" Iaşi
Bibl. Facultăţii de fizică
T. III 6803

Materialul prezentat în volumul de faţă a fost analizat în colectivul de catedră care s-a declarat de acord cu multiplicarea în actuala redactare, în care s-au avut în vedere sugestiile şi recomandările referenţilor ştiinţifici prof.dr. doc.M.SANDULOVICIU, lector dr. M.STRAT, lector dr. A.VLAHOVICI precum şi a altor cadre didactice, cărora le aducem mulţumiri.

C U P R I N S

Cap.I. ELECTRONI SI IONI POZITIVI. IZOTOPI

1. Experienţele lui J.J.Thomson. Descoperirea electronului şi ionilor pozitivi 1

2. Electronul 5

2.1. Determinarea sarcinii electronului . . 5

2.2. Sarcina specifică a electronului . . . 8

2.3. Masa electronului 20

3. Masa atomilor. Izotopi. 27

3.1. Determinarea maselor atomice prin spectrometrie de masă 28

3.2. Aplicaţii ale spectrometriei de masă . 42

Cap.II. RADIATIA ELECTROMAGNETICA. CUANTA DE ENERGIE. FOTONUL

1. Radiaţia termică 49

1.1. Radiaţia termică de echilibru. Baza experimentală. Legi. 49

1.2. Teoria cuantică a radiaţiei. Legea lui Planck. Ipoteza cuantelor 59

2. Efectul fotoelectric extern 64

2.1. Experienţe. Legi. 64

2.2. Ecuaţia lui Einstein. Ipoteza cuantelor de lumină. Fotonul. 68

3. Radiaţia X. Fenomene şi experienţe care confirmă concepţia corpuscular-fotonică. . . 73

3.1. Producerea radiaţiei X 73

3.2. Distribuţia spectrală a radiaţiei X . 74

3.3. Interacţiunea radiaţiei X cu substanţa 87

Cap.III. MODELUL PLANETAR AL ATOMULUI

1. Introducere 104
2. Difuzia particulelor α. Modelul atomic elaborat de E.Rutherford 105
3. Modelul atomic elaborat de Niels Bohr. . . 115
3.1. Spectrul de emisie al atomului de hidrogen 115
3.2. Postulatele lui Bohr. Nivele de energie 118
3.3. Unele dovezi experimentale ale nivelelor de energie 123
3.4. Spectrul de emisie al ionilor hidrogenoizi (Heliu ionizat) 133
4. Modelul atomic Bohr-Sommerfeld nerelativist 135
5. Modelul relativist al atomului 140
6. Momentul magnetic orbital al electronului. Magnetonul Bohr-Procopiu. 142
7. Principiul corespondenței 146

Cap.IV. UNDE DE BROGLIE. RELAȚIILE DE NEDETERMINARE ALE LUI HEISENBERG

1. Ipoteza lui de Broglie 149
2. Proprietățile undelor de Broglie 150
3. Confirmarea experimentală a ipotezei lui de Broglie 155
3.1. Experiențele lui Davisson și Germer 156
3.2. Potențialul intern al metalelor . . 160
3.3. Experiența lui G.P.Thomson 162
3.4. Experiențele lui Stern și Estermann. 163
3.5. Difracția neutronilor 163

4. Interpretarea statistică a undelor de Broglie 164
5. Relațiile de nedeterminare 167

Cap.V. MODELUL CUANTIC-ONDULATORIU AL ATOMULUI

1. Analiza critică a modelului planetar al atomului 172
2. Ecuația de undă. Ecuația lui Schrödinger . . 174
2.1. Sensul fizic al funcției de undă . . . 176
2.2. Valori proprii și funcții proprii ale ecuației lui Schrödinger. 177
3. Atomul de hidrogen tratat prin mecanica cuantică-ondulatorie 178
3.1. Soluția pentru $\Phi(\varphi)$ 181
3.2. Soluția pentru $\Theta(\theta)$ 182
3.3. Soluția pentru $R(r)$ 185
3.4. Funcții proprti ale atomului de hidrogen și ionilor hidrogenoizi. . 189
4. Distribuția radială și unghiulară a densității de probabilitate 193
5. Elemente privind spectrele optice emise de atomii metalelor alcaline 202
6. Momentul cinetic în mecanica cuantică . . 213

Cap.VI. SPINUL ELECTRONULUI. STRUCTURA FINA A LINIILOR SPECTRALE

1. Experiența lui Stern și Gerlach 219
2. Spinul electronului 222
3. Experiența lui Einstein- de Haas 224
4. Precesia momentelor magnetice și cinetice 226
5. Modelul vectorial al atomului 229
6. Structura fină a nivelelor de energie și a liniilor spectrale.Corecția de structură fină 235

6.1. Corecţia relativistă 236
6.2. Calculul corecţiei $\Delta T_{\ell,s}$ 239
6.3. Corecţia totală de structură fină . 243

Cap.VII. PROBABILITATI DE TRANZITIE

1. Probabilităţile tranziţiilor spontante şi stimulate 252
2. Timpul de viaţă al stărilor excitate . . 256
3. Lărgimea naturală a nivelelor de energie şi a liniilor spectrale 259
4. Radiaţia de dipol 261
5. Reguli de selecţie 265
6. Noţiuni privind intensitatea liniilor spectrale 269

Cap.VIII. ATOMII IN CIMPURI EXTERNE

1. Efectul Zeeman 274
1.1. Efectul Zeeman normal. Interpretare clasică 274
1.2. Efectul Zeeman anomal. Intepretare cuantică 279
1.3. Efectul Zeeman în cîmp intens(Efectul Paschen-Back) 284
2. Tranziţii de rezonanţă magnetică 288
3. Efectul Stark 295

Cap.IX. ATOMI CU MAI MULTI ELECTRONI

1. Păturí electronice ale atomilor. Tabelul periodic al elementelor 303
1.a. Potenţiale de ionizare ale atomilor . 304
1.b. Afinitate electronică 307
1.c. Păturí electronice ale atomilor. Principiul lui Pauli 308
1.d. Sistemul periodic al elementelor . . . 309

2. Stările electronice ale atomilor cu mai mulţi electroni 314
2.1. Compunerea momentelor cinetic . . . 314
2.2. Termeni spectrali ai configuraţiilor formate din electroni neechivalenţi . 320
2.3. Termeni spectrali ai configuraţiilor formate din electroni echivalenţi . . 324
3. Spectrul atomului de heliu 327

Cap.X. SPECTRE X

1. Caracteristicile spectrelor X de absorbţie 335
2. Spectre X de emisie, caracteristici 339
3. Legea lui Moseley 344
4. Conversia internă a radiaţiei X(Efect Auger) 347
5. Determinarea constantei lui Planck din spectrul radiaţiei X 348

Cap.XI. INTERACTIUNEA ATOMILOR CU FASCICULE DE ELECTRONI SI PARTICULE GRELE (ATOMI, IONI, MOLECULE)

1. Secţiunea eficace de ciocnire 352
2. Excitarea şi ionizarea atomilor prin ciocniri electronice . . . . . .
3. Excitarea şi ionizarea atomilor prin ciocniri cu particule grele (atomi, ioni). 365
4. Ciocniri de genul al doilea (ciocniri inverse) 368
5. Ioni negativi 373
5.a. Secţiunea eficace de formare a ionilor negativi 374
5.b. Procese prin care se formează ioni negativi 377
5.c. Distrugerea ionilor negativi 381

ANEXA I. Tabel de izotopi 382
B I B L I O G R A F I E 393

C A P I T O L U L I

ELECTRONI SI IONI POZITIVI. IZOTOPI

1. Experienţele lui J.J.Thomson. Descoperirea electronului şi ionilor pozitivi

Descoperirea electronului a reprezentat un proces complex şi îndelungat de interpretare teoretică a unui vast material experimental. La această descoperire şi-au adus contribuţia un număr mare de fizicieni dar, deoarece J.J.Thomson efectuează, în anul 1897, experienţele hotărîtoare, se consideră că aceasta este data descoperirii electronului. Dintre fenomenele care au permis obţinerea unor informaţii despre atomi şi constituienţii lor, fac parte electroliza şi descărcările electrice în gaze.

Legile electrolizei, date de Faraday în anul 1833, reprezintă primul suport ştiinţific al ipotezei structurii discontinue a electricităţii. După Faraday, în lichidele din celula în care are loc electroliza, se află particule încărcate cu sarcini electrice care se deplasează în masa de lichid. El propune, pentru aceste particule, denumirea de ioni. In funcţie de semnul sarcinii electrice, el clasifică ionii în anioni (sarcină negativă) şi cationi (sarcină pozitivă). Potrivit legilor electrolizei, fiecare echivalent-kilogram de ioni (în cazul oricăror elemente) transportă aceeaşi cantitate de electricitate denumită un "faraday" (F) egală cu $9,652.10^7$ C/echiv.kg

Helmholtz a arătat, în 1881, că legile electrolizei se pot explica numai dacă se admite că există o particulă elementară de electricitate şi că fiecare ion monovalent transportă o astfel de particulă; cei F coulombi se împart, în mod egal, între cei N ioni. Astfel fiecare ion monovalent transportă sarcina :

$$e = \frac{F}{N} = \frac{9,652.10^{7}}{6,022.10^{26}} = 1,602.10^{-19}\ C\ .$$

Pentru elemente polivalente, fiecare echivalent-kilogram, adică $\frac{A}{n}$ kilograme de ioni, transportă o cantitate de electricitate egală cu un faraday; cu n s-a notat valenţa elementului considerat iar A este greutatea sa atomică. Dar în $\frac{A}{n}$ kg se găsesc $\frac{N}{n}$ atomi deci sarcina q, transportată de un singur ion, va fi

$$q = \frac{F}{N} \cdot n = n\,e\ .$$

Rezultă că un ion transportă un număr de sarcini elementare egal cu valenţa elementului respectiv.

J.Stoney, în 1891, numeşte această particulă elementară de electricitate, electron.

Studiul descărcărilor electrice în gaze rarefiate a adus, de asemenea, dovezi experimentale în sensul că există o particulă elementară de electricitate care s-a dovedit a fi un constituient universal al atomului. Concomitent cu studiul efectelor luminoase care însoţesc descărcările electrice în gaze, s-au efectuat numeroase experienţe prin care se căuta să se elucideze natura acestor fenomene. Astfel de experienţe au fost făcute de J.Plücker, Hittorf, E.Goldstein. Crookes, J.J.Thomson, H.Hertz, P.Lenard, J.Perrin etc. S-a stabilit că radiaţia catodică este emisă de catod, se propagă în linie dreaptă, produce fluorescenţa sticlei, este deviată în cîmp electric şi magnetic. S-a observat, de asemenea, că proprietăţile radiaţiei catodice sînt independente de natura materialului

din care este confecţionat catodul şi a urmelor de gaz din tub.

In anul 1886, Goldstein descoperă că într-un tub care are catodul perforat, apar, în regiunea din spatele acestuia, efecte luminoase pe care le-a atribuit unor radiaţii care se propagă în sens invers radiaţiei catodice şi pe care le-a numit radiaţii canal.

Natura radiaţiei catodice şi a radiaţiei canal a preocupat pe aproape toţi fizicienii din acea perioadă dar experienţele decisive au fost efectuate de J.J.Thomson. El consideră că radiaţia catodică este constituită din "corpusculi" cu electricitate negativă şi iniţiază experienţe care să permită măsurarea sarcinii, a masei şi a vitezei acestor corpusculi, în diferite condiţii experimentale. In figura I.1 prezentăm schiţa experienţei prin care J.J. Thomson stabileşte că radiaţia catodică transportă electricitate negativă. Intr-un balon de sticlă sînt montaţi trei electrozi ; catodul (C) de forma unui disc, anodul (A) care se prezintă sub forma unui cilindru metalic prevăzut cu un canal longitudinal şi un detector de electroni (D) legat la un electrometru. Detectorul este ecranat cu un cilindru metalic (E).

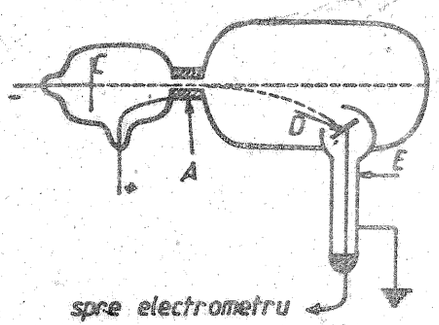


Fig.I.1

J.J.Thomson efectuează experienţa în absenţa cîmpului magnetic şi constată că electrometrul nu indică colectarea unei sarcini electrice. Introducînd tubul într-un cîmp magnetic, orientat după o direcţie perpendiculară pe planul figurii, şi avînd o intensitate convenabilă, electrometrul indică colectarea unei sarcini electrice negative. In prezenţa cîmpului magnetic, particulele cu sarcină sînt deviate sub acţiunea forţei Lorentz

şi pentru o anumită intensitate a cîmpului magnetic, ajung pe detectorul D.

In anul 1897, J.J.Thomson realizează o altă experienţă cu care studiază deviaţia radiaţiei catodice în cîmp electric. Schiţa de principiu a experienţei este prezentată în figura I.2.

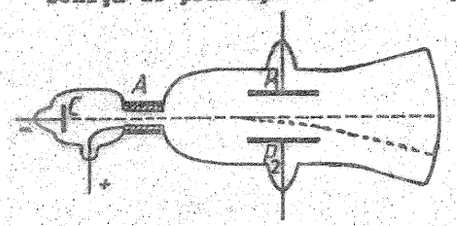


Fig.I.2

In interiorul unui tub de sticlă, J.J.Thomson montează catodul C, sub formă de disc, anodul A, prevăzut cu un canal longitudinal, precum şi două plăci de aluminiu, P_1 şi P_2, aşezate la distanţa de 1,5 cm una faţă de alta. Dacă între anod şi catod se aplică o diferenţă de potenţial, apare un fascicul îngust de radiaţii catodice care străbat spaţiul dintre cele două plăci metalice ajungînd pe extremitatea tubului, opusă catodului. Aplicînd la cele două plăci o diferenţă de potenţial, J.J.Thomson nu observă vreo deviaţie a fasciculului catodic. Pentru a lămuri problema, el măsoară conductivitatea electrică a gazului din interiorul tubului şi constată că aceasta prezintă valori din ce în ce mai mici pe măsură ce în tub se face vid tot mai înaintat. J.J.Thomson intuieşte că aceasta ar putea fi cauza absenţei devierii în cîmp electric şi repetînd experienţele la un vid mult mai înaintat, constată că fasciculul de radiaţii catodice este deviat chiar pentru tensiuni foarte mici aplicate între cele două plăci metalice. După sensul de deviere a fasciculului, J.J.Thomson a stabilit că sarcina electrică a particulelor din radiaţia catodică este negativă, concluzie care era în concordanţă cu datele din experienţele de deviaţie în cîmp magnetic.

Pentru a determina viteza şi sarcina specifică a particulelor din radiaţia catodică, J.J.Thomson analizează deviaţia acestei radiaţii într-un ansamblu de două cîmpuri, unul electric şi altul magnetic, orientate unul faţă de altul, paralel sau perpendicular. Din astfel de experienţe J.J.Thomson constată că viteza particulelor din radiaţia catodică este cu aproximativ un ordin de mărime mai mică decît viteza luminii în vid iar sarcina specifică este de ordinul a 10^{11} C/kg. Măsurători efectuate şi de alţi fizicieni (Lenard, Kaufmann) au condus la valori care concordă cu cele obţinute de J.J.Thomson.

Rezultatele experimentale obţinute din studiul descărcărilor în gaze, corelate cu datele furnizate de legile electrolizei, l-au condus pe J.J.Thomson la concluzia că particulele din radiaţia catodică sînt componente ale atomilor deci particule subatomice. In plus, aceste particule trebuie să fie un constituient universal al atomilor deoarece radiaţia catodică are aceleaşi proprietăţi, indiferent de natura urmelor de gaz din tub sau a metalului din care este confecţionat catodul. Acestei particule i s-a dat denumirea de electron, denumire care fusese introdusă încă din anul 1891, de către Stoney, pentru sarcina electrică elementară.

2. Electronul

2.1. Determinarea sarcinii electronului

Primele determinări ale sarcinii electronului au fost făcute de J.J.Thomson în anul 1898, de H.A.Wilson în 1903 şi de A.Millikan în 1909. Cele mai precise valori din această perioadă au fost obţinute de A.Millikan folosind o metodă pe care o prezentăm mai jos.

Instalaţia este compusă din două plăci conductoare, planparalele, aşezate orizontal (condensator plan), placa superioară avînd un orificiu (fig.I.3). Prin acest orificiu, pătrund între plăci, picături de ulei fin pulverizat. In timpul pulverizării,

unele picături se electrizează.

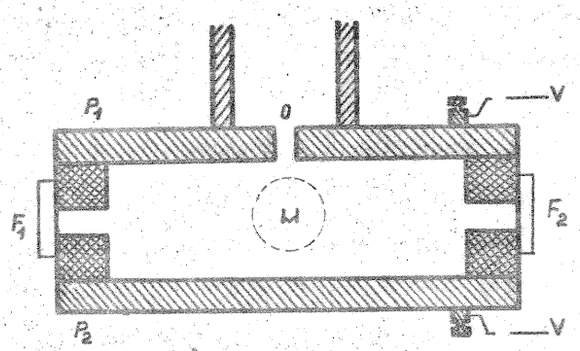


Fig.I.3

Picăturile sînt iluminate printr-o fereastră (F_1), lateral, iar observarea se face în direcţia perpendiculară pe fasciculul de lumină, cu ajutorul unui microscop (M). Din cauza iluminării laterale, picăturile apar, în cîmpul vizual al microscopului, ca nişte steluţe pe un fond întunecat. Pentru determinări foarte precise, condensatorul trebuie să fie termostatat şi aşezat într-o incintă, la presiune constantă.

O picătură de lichid de rază r şi masă m, formată prin pulverizare, cade sub acţiunea greutăţii cu o mişcare accelerată, pînă cînd viteza atinge o valoare limită, constantă, datorită frecării cu aerul, a cărui vîscozitate s-o notăm cu η. In aceste condiţii forţa de frecare este echilibrată de greutatea picăturii,

$$\vec{F_f} = - \vec{G} \,. \qquad \text{I.1}$$

Dar cum

$$\vec{F_f} = - 6\pi\eta r \vec{v} \qquad \text{I.2}$$

şi

$$\vec{G} = m\vec{g} - m_a \vec{g} \qquad \text{I.3}$$

$- m_a\vec{g}$ reprezentînd forţa lui Arhimede, rezultă că :

$$6\pi\eta r v = \frac{4\pi r^3}{3}(\rho - \rho_a)g \qquad \text{I.4}$$

unde prin ρ şi ρ_a s-a notat densitatea picăturii, respectiv a aerului.

Dacă între plăcile conductoare se aplică o diferenţă de potenţial, o picătură de ulei încărcată cu sarcina electrică q va fi supusă forţei gravitaţionale şi forţei electrice. Considerăm cazul cînd, la aplicarea cîmpului electric, picătura cu sarcina q se deplasează de jos în sus cu viteza $\vec{v_1}$:

$$\vec{G} + \vec{F_f} = \vec{F_e} \qquad \text{I.5.a}$$

sau

$$(m - m_a)g + 6\pi\eta r v_1 = q E \qquad \text{I.5}$$

Folosind relaţiile I.4 şi I.5 şi eliminînd raza picăturii, obţinem :

$$q = \frac{6\pi\eta d}{V}\left[\frac{9\eta v}{2(\rho - \rho_a)g}\right]^{1/2} \cdot (v_1 - v) = k \cdot \frac{v^{1/2}}{V}(v_1 - v) \qquad \text{I.6}$$

unde am considerat $E = \frac{V}{d}$, d- fiind distanţa dintre plăcile conductoare.

In experienţe mai precise, A.Millikan a determinat variaţia sarcinii Δq a picăturii, provocată prin iradierea aerului şi deci a picăturilor din interiorul condensatorului, cu radiaţii X sau cu un alt agent ionizant. El observă variaţia vitezei unei picături care se mişcă într-un cîmp electric. Dacă picătura de lichid este încărcată cu sarcina q_1, ea se va mişca cu viteza v_1 iar dacă se schimbă sarcina, devenind q_2, ea se va mişca cu viteza v_2. Rezultă că variaţia de sarcină se poate determina prin relaţia :

$$q = k \cdot \frac{v^{1/2}}{E}(v_2 - v_1) = n \cdot e \qquad \text{I.7}$$

Cu aceste experienţe A. Millikan a arătat că Δq este un multiplu al unei mărimi constante, sarcina electronului (e = $1{,}602.10^{-19}$C - valoarea actuală).

În cazul cînd picăturile sînt foarte mici, forţa lui Stokes trebuie corectată şi devine :

$$F_f = \frac{6\pi\eta r v}{1 + b\frac{\lambda}{r}}$$

λ fiind drumul liber mijlociu al moleculelor gazului iar b un coeficient de aproximativ 1,5.

2.2. Sarcina specifică a electronului

Metodele de determinare a sarcinii specifice a particulelor încărcate electric se bazează pe deviaţia acestor particule în cîmpuri electrice şi magnetice. Vom analiza succint această problemă.

2.2.a. Mişcarea particulelor încărcate electric în cîmp electric

Considerăm o particulă de masă m şi sarcină q care se găseşte într-un cîmp electric de intensitate $\vec{E}$, uniform în spaţiu şi constant în timp. Ecuaţia de mişcare este :

$$\vec{F} = m \cdot \vec{a} = q\vec{E} \qquad I.8$$

unde

$$\vec{a} = \frac{d^2\vec{r}}{dt^2} = \frac{q}{m} \cdot \vec{E} \qquad I.9$$

reprezintă acceleraţia particulei. Integrînd ecuaţia I.9 obţinem expresia vitezei particulei la un moment dat :

$$\vec{v}(t) = \frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{q}{m}\vec{E}\,t + \vec{v}_o \qquad I.10$$

unde $\vec{v}_o$ este viteza iniţială (t = 0).

Soluţia generală a ecuaţiei I.9 este :

$$\vec{r}(t) = \frac{q}{2m} \cdot \vec{E}\,t^2 + \vec{v}_o\,t + \vec{r}_o \qquad I.11$$

unde $\vec{r}_o$ este vectorul de poziţie al particulei la momentul iniţial.

Mişcarea particulei în cîmp electric longitudinal

Considerăm că vectorul cîmp electric $\vec{E}$ şi vectorul viteză $\vec{v}_o$ sînt orientate după direcţia ox iar la momentul iniţial, particula se află în originea axelor de coordonate. Deci $v_{ox} = v_o$, $v_{oy} = v_{oz} = 0$ şi $E_x = E$, $E_y = E_z = 0$. Ecuaţiile de mişcare sînt :

$$\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{q}{m}E \; ; \quad \frac{d^2y}{dt^2} = 0 \; ; \quad \frac{d^2z}{dt^2} = 0 \; . \qquad I.12$$

Prin integrare rezultă, pentru viteză şi coordonatele spaţiale, următoarele soluţii :

$$v_x = \frac{q}{m}E \cdot t + v_o \; ; \quad v_y = v_z = 0 \qquad I.13$$

$$x = \frac{q}{2m}E.t^2 + v_o t \; ; \; y = z = 0 \; . \qquad I.14$$

Se observă că viteza particulelor se schimbă în mărime dar îşi păstrează direcţia iniţială.

Să stabilim expresia energiei cinetice a particulelor încărcate electric, într-un punct oarecare dintre doi electrozi între care există cîmp electric; particulele se mişcă după o direcţie paralelă cu cîmpul. Deoarece am presupus $E \neq f(t)$, putem scrie

$$E = -\frac{d\,V(r)}{dr}$$

unde V(r) este potenţialul cîmpului electric. Ecuaţia de mişcare devine :

$$\frac{d^2r}{dt^2} = \frac{q}{m}E(r) = -\frac{q}{m}\frac{d\,V(r)}{dr} \; . \qquad I.15$$

UNIV. „AL. I. CUZA" BIBL. DE FIZICĂ

Dar

$$\frac{d^2r}{dt^2} = \frac{d}{dt}\left(\frac{dr}{dt}\right) = \frac{d\,v(r)}{dr}\left(\frac{dr}{dt}\right) = \frac{d}{dr}\left(\frac{v^2(r)}{2}\right)$$

deci

$$\frac{d}{dr}\left(\frac{v^2(r)}{2}\right) = -\frac{q}{m}\frac{d\,V(r)}{dr} .$$

Prin integrare se obţine:

$$\frac{m\,v^2(r)}{2} - \frac{m\,v^2(r_0)}{2} = -\,q\left[V(r) - V(r_0)\right] . \qquad I.16$$

Rezultă că energia cinetică primită de particulă este egală cu variaţia energiei potenţiale a cîmpului electric.

Dacă viteza iniţială a particulei este neglijabilă, şi de asemenea $V(r_0) = 0$, rezultă :

$$\frac{m\,v^2(r)}{2} = -\,q\,V(r) . \qquad I.17$$

Dacă particula accelerată este chiar electronul, relaţia I.17 devine :

$$\frac{m_0 v^2(r)}{2} = e\,V(r) \qquad I.17.a$$

In fizica atomică, energia se exprimă adesea, în electronvolţi (eV). Un eV este energia primită de electron sub acţiunea unui cîmp electric cînd se deplasează între două puncte între care este aplicată o diferenţă de potenţial de 1 volt.
Deci $1\ eV = 1{,}602 \cdot 10^{-19}$ joule.

Mişcarea particulelor încărcate într-un cîmp electric transversal

Considerăm că particula cu viteza iniţială $\vec{v}_0$ pătrunde în cîmpul electric de intensitate $\vec{E}$ după o direcţie perpendiculară pe acest cîmp (fig.I.4). Cîmpul electric uniform se obţine cu ajutorul a două plăci paralele, conductoare, între care există o

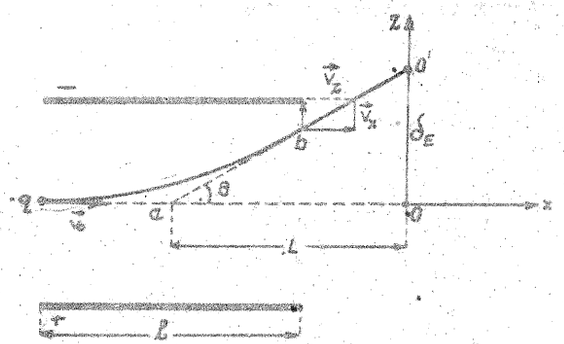


Fig.I.4

diferenţă de potenţial. Vectorul intensitate $\vec{E}$ este orientat după axa oz iar viteza iniţială $\vec{v}_0$, după axa ox. Avînd în vedere condiţiile $E_z = E$, $E_x = E_y = 0$, $v_{ox} = v_0$, $v_{oy} = v_{oz} = 0$ şi $x_0 = y_0 = z_0 = 0$ componentele ecuaţiei de mişcare sînt :

$$\frac{d^2x}{dt^2} = 0 \; ; \quad \frac{d^2y}{dt^2} = 0 \; ; \quad \frac{d^2z}{dt^2} = \frac{q}{m}E .$$

Integrînd succesiv, obţinem :

$$\frac{dz}{dt} = v_z(t) = \frac{q}{m}E.t \qquad I.18$$

şi

$$z(t) = \frac{q}{2\,m}E.t^2 \; ; \qquad x(t) = v_0 t . \qquad I.19$$

Pe direcţia axei ox nu se exercită nici o forţă iar particula încărcată se mişcă cu o mişcare uniformă, cu viteza iniţială $\vec{v}_0$. Eliminînd timpul între relaţiile (I.19), găsim ecuaţia traiectoriei descrise de particulă :

$$z = \frac{q}{m}\cdot\frac{x^2}{2\,v_0^2}\cdot E \quad \text{sau} \quad x^2 = p z . \qquad I.20$$

Rezultă că traiectoria este un arc de parabolă, tangent la direcţia vitezei iniţiale a particulei în punctul în care aceasta pătrunde în cîmp. Pentru electron, care este deviat în sens contrar vectorului intensitate $\vec{E}$, ecuaţia traiectoriei va fi :

$$z = -\frac{1}{2}\frac{e}{m_0}\frac{E}{v_0^2}x^2 . \qquad I.21$$

Să calculăm deviaţia δ_E pe care o suferă particula de la direcţia iniţială, ca urmare a acţiunii cîmpului electric. La ieşirea din cîmp, particula va avea, după axa oz, viteza :

$$v_z = \frac{dz}{dt} = \frac{q}{m} E\, t$$

sau, înlocuind $t = l/v_0$ (timpul în care particula se mişcă în cîmp), obţinem :

$$v_z = \frac{q}{m} E \frac{l}{v_0} \quad . \qquad \text{I.22}$$

In punctul b(fig.I.4), direcţia de mişcare a particulei va face cu axa ox un unghi Θ definit de relaţia :

$$tg\,\Theta = \frac{v_z}{v_0} = \frac{q}{m} \cdot \frac{l}{v_0^2} E \quad .$$

Deviaţia δ_E va fi :

$$\delta_E = L\, tg\,\Theta = L\, E\, l \frac{q}{m\, v_0^2} \qquad \text{I.23}$$

sau încă

$$\delta_E = k \frac{q}{m} \frac{1}{v_0^2}$$

unde k este o constantă ce depinde de condiţiile experimentale şi de geometria dispozitivului. Din relaţia (I.23) se vede că deviaţia δ_E este funcţie de sarcina specifică q/m şi de viteza v_0; creşte cu sarcina specifică şi descreşte cu creşterea vitezei.

Dacă calculăm deviaţia la ieşirea particulei din cîmp, se obţine :

$$\delta_E' = \frac{l^2}{2} E \frac{q}{m\, v_0^2} \quad . \qquad \text{I.24}$$

In acest caz $L = l/2$ deoarece, datorită unei proprietăţi a parabolei, punctul a se găseşte la jumătatea lungimii plăcilor condensatorului.

2.2.b. Mişcarea particulelor încărcate electric în cîmp magnetic de inducţie $\vec{B}$

Ecuaţia de mişcare a unei particule încărcate, de masă m, sarcină q şi viteză iniţială $\vec{v}_0$, în cîmp magnetic constant, de inducţie $\vec{B}$, este :

$$\frac{d^2\vec{r}}{dt^2} = \frac{q}{m} \vec{v}_0 \times \vec{B} \qquad \text{I.25}$$

Să considerăm că viteza iniţială face un unghi Θ cu vectorul inducţie $\vec{B}$ care este paralel cu axa oz ($B_x = B_y = 0$; $B_z = B$) (fig.I.5). In acest caz ecuaţiile mişcării sînt :

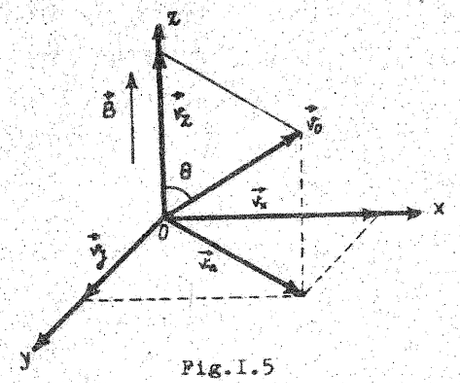


Fig.I.5

$$\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{q}{m} B \frac{dy}{dt}$$

$$\frac{d^2y}{dt^2} = -\frac{q}{m} B \frac{dx}{dt} \qquad \text{I.26}$$

$$\frac{d^2z}{dt^2} = 0 \quad .$$

Din ultima ecuaţie rezultă că componenta vitezei după axa oz este constantă

$$\frac{d\,v_z}{dt} = 0 \longrightarrow v_z = \text{const.} \qquad \text{I.27}$$

Inmulţind prima ecuaţie (I.26) cu $\frac{dx}{dt}$ şi a doua cu $\frac{dy}{dt}$ şi adunînd ecuaţiile obţinute, membru cu membru, rezultă :

$$m\left[\frac{d^2x}{dt^2} \cdot \frac{dx}{dt} + \frac{d^2y}{dt^2} \cdot \frac{dy}{dt}\right] = 0 \qquad \text{I.28}$$

Deci

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 = \text{const}$$

sau $$v_x^2 + v_y^2 = v_n^2 = \text{const.} \qquad \text{I.29}$$

Sub acţiunea cîmpului magnetic, viteza totală a particulei rămîne constantă şi se schimbă numai direcţia acesteia (componentele vitezei) deci cîmpul magnetic nu modifică energia cinetică a particulei.

Să stabilim traiectoria descrisă de particula încărcată cu sarcina q într-un cîmp magnetic, în cazul în care viteza iniţială a particulei face un unghi $\theta = 90^0$ cu direcţia cîmpului. Descompunem mişcarea în două componente, calculăm traiectoriile respective şi apoi compunem aceste două mişcări pentru a obţine traiectoria reală descrisă de particulă.

Presupunem că particula se mişcă numai sub acţiunea vitezei $\vec{v}_n$ conţinută în planul xoy şi punem condiţia simplificatoare că la momentul t = 0, viteza $\vec{v}_n$ are direcţia ox deci $\vec{v}_0$ este conţinut în planul xoz (fig.I.5). Pentru a determina traiectoria, derivăm primele două relaţii (I.26) şi obţinem :

$$\frac{d^2v_x}{dt^2} = \frac{q}{m} B \frac{dv_y}{dt} = -\left(\frac{qB}{m}\right)^2 \frac{dx}{dt}$$

$$\frac{d^2v_y}{dt^2} = -\frac{qB}{m}\frac{dv_x}{dt} = -\left(\frac{qB}{m}\right)^2 \frac{dy}{dt} . \qquad \text{I.30}$$

Notăm $\frac{qB}{m} = k$ şi ecuaţiile I.30 devin :

$$\frac{d^2v_x}{dt^2} + k^2 v_x = 0 \quad ; \quad \frac{d^2v_y}{dt^2} + k^2 v_y = 0 . \qquad \text{I.31}$$

Integrînd succesiv acest sistem de ecuaţii şi ţinînd seama de condiţiile iniţiale, rezultă, pentru coordonatele spaţiale, următoarele soluţii :

$$x = \frac{v_n}{k} \sin kt \quad ; \quad y = \frac{v_n}{k} \cos kt - \frac{v_n}{k} \qquad \text{I.32}$$

care reprezintă un cerc de rază

$$R = \frac{v_n}{k} = \frac{m v_n}{q B} . \qquad \text{I.33}$$

Ecuaţia cercului se mai poate scrie şi sub forma :

$$x^2 + \left(y + \frac{v_n}{k}\right)^2 = \left(\frac{v_n}{k}\right)^2 . \qquad \text{I.34}$$

Traiectoria circulară este situată în planul xoy iar centrul cercului este situat pe axa (- oy) la o distanţă egală cu raza (fig. I.6).

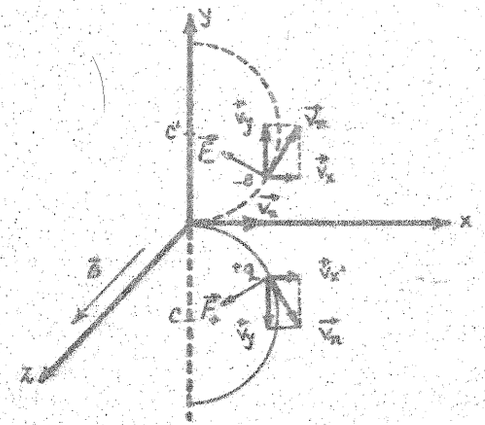


Fig.I.6

Dacă particula care se mişcă în cîmp este chiar un electron, forţa electromagnetică va fi dirijată în sens contrar cazului analizat, deci cercul descris în cîmp va avea centrul pe axa oy (fig. I.6 punctat)

$$x^2 + (y - R)^2 = R^2 \qquad \text{I.35}$$

unde $$R = \frac{m_0 v_n}{eB}$$

m_0 fiind masa nerelativistă a electronului.

Din ecuaţia I.27 rezultă $v_z = \text{const.}$ Componenta forţei electromagnetice după axa oz este :

$$F_z = q\, v_z \,.\, B \sin(\vec{v}_z, \vec{B}) = 0$$

deci, sub acţiunea componentei vitezei $\vec{v}_z$, particula se va mişca uniform în direcţia axei oz. Compunînd mişcarea circulară din planul xoy, cu mişcarea de translaţie după axa oz, rezultă o

elice circulară descrisă cu viteză constantă. Axa elicei are direcţia inducţiei magnetice $\vec{B}$.

Perioada T în care particula va descrie cercul din planul xoy (fig.I.6) este :

$$T = \frac{2\pi R}{v_n} = 2\pi \frac{m}{qB} \qquad \text{I.36}$$

Rezultă că perioada este independentă de viteza iniţială a particulei, depinzînd doar de sarcina specifică a acestei particule şi de inducţia $\vec{B}$. In acest interval de timp, deplasarea după oz va fi:

$$L = T.v_s = 2\pi \frac{m\, v_s}{qB} = \text{const.} \qquad \text{I.37}$$

L reprezintă pasul elicei şi este constant. Cînd viteza este conţinută în planul xoy deci componenta v_s este nulă, pasul elicei este zero şi traiectoria devine cerc.

Să calculăm, în continuare, deviaţia de la direcţia iniţială, a unei particule care se mişcă într-un cîmp magnetic uniform, de inducţie $\vec{B}$. Presupunem deci că particula cu sarcina q, pătrunde în cîmpul magnetic cu viteza iniţială $\vec{v}_0$, perpendicular pe direcţia inducţiei (ox). Ea descrie un arc de cerc (fig.I.7) iar cînd părăseşte cîmpul se mişcă după tangenta la cerc în punctul în care iese din cîmp (punctul C). Dacă deviaţiile sînt mici, putem scrie, arc $\widehat{OC} \simeq \overline{Ob} = \ell'$. Dar $\widehat{OC} = R.\theta = \ell'$. Rezultă

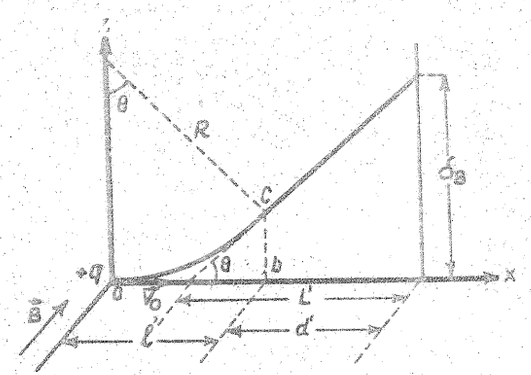


Fig.I.7

$$\theta = \frac{\ell'}{R} = \frac{\ell' qB}{mv_0} .$$

Deviaţia particulei de la direcţia iniţială este dată de relaţia :

$$\delta_B = L' \operatorname{tg} \theta$$

sau, în ipoteza că deviaţiile sînt mici, $\delta_B = L'\ \theta$.

Inlocuind pe θ, obţinem :

$$\delta_B = \ell' L' \frac{qB}{m v_0} = \ell' \left(\frac{\ell'}{2} + d'\right) \cdot \frac{qB}{m v_0} . \qquad \text{I.38}$$

Rezultă că, deviaţia în cîmp magnetic depinde de sarcina specifică (q/m) a particulei precum şi de viteza acesteia.

2.2.c. Metode experimentale pentru determinarea sarcinii specifice (e/m_0) a electronului

După cum s-a văzut, deviaţia unei particule încărcate, în cîmp electric şi în cîmp magnetic, depinde de sarcina specifică şi de viteza particulei. Deci, pentru a găsi explicit sarcina specifică, sînt necesare două relaţii între care se elimină viteza.

Există mai multe metode care se folosesc pentru determinarea sarcinii specifice a electronului. Prezentăm, în cele ce urmează, două din aceste metode.

Metoda lui J.J.Thomson (cîmpuri perpendiculare)

Primele experienţe pentru determinarea sarcinii specifice au fost elaborate de J.J.Thomson. El a folosit deviaţia unui fascicul de electroni într-un ansamblu de două cîmpuri, unul electric şi altul magnetic, perpendiculare între ele sau paralele. Să considerăm cazul cîmpurilor perpendiculare. Experienţa constă în următoarele :

Electronii emişi de filamentul F(fig.I.8) sînt accelerați de un cîmp electric pînă la anodul A care este prevăzut cu o mică deschidere circulară. Ei ajung la anod cu o viteză v_o dată de relaţia

$$\frac{m_o v_o^2}{2} = e V_o \qquad \text{I.39}$$

Fasciculul îngust de electroni care trece prin fantă, intră în

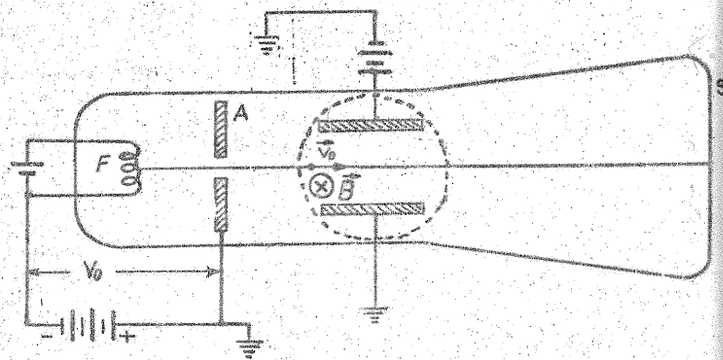


Fig.I.8

interiorul unui condensator plan, între plăcile căruia există o diferenţă de potenţial şi un cîmp magnetic de inducţie $\vec{B}$ obţinut cu o pereche de bobine Helmholtz prin care circulă curent electric.

Orientarea cîmpului magnetic se ia astfel încît deviaţia dată de acest cîmp să fie de sens contrar deviaţiei dată de cîmpul electric. Fasciculul de electroni, deviat de cele două cîmpuri, ajunge pe balonul de sticlă, care este prevăzut cu un strat fluorescent $(SZn(Cu))_2$ determinînd un spot luminos. Intensitatea cîmpurilor se reglează astfel încît fasciculul să treacă nedeviat, ajungînd în centrul ecranului. Acest lucru se realizează dacă forţa electrică şi forţa electromagnetică sînt egale şi de sens contrar. Deci

$$e E = e v_o B$$

sau

$$v_o = \frac{E}{B} \qquad \text{I.40}$$

Din relaţiile I.39 şi I.40 se obţine sarcina specifică

$$\frac{e}{m_o} = \frac{E^2}{2 V_o B^2} \qquad \text{I.41}$$

fără să se măsoare, efectiv, vreo deviaţie.

Metoda celor doi condensatori

Schema dispozitivului şi principiul metodei sînt prezentate în fig.I.9

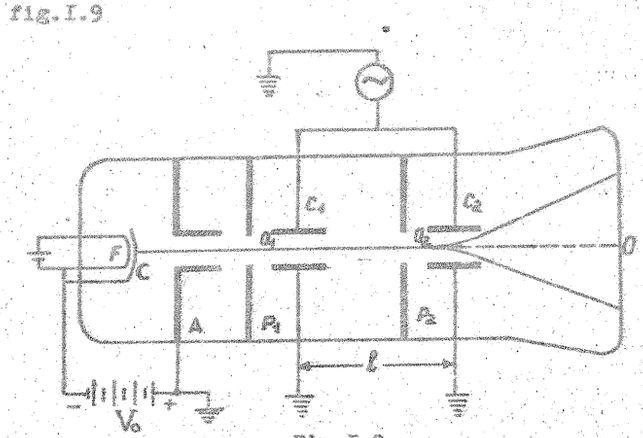


Fig.I.9

Electronii emişi de catod (C) încălzit de filamentul F, sînt accelerați de cîmpul dat de diferenţa de potenţial V_o aplicată între anod (A) şi catod şi ajung la anod cu energia

$$1/2\ m_o v^2 = e V_o . \qquad \text{I.42}$$

Cu viteza v_o dată de această relaţie, trec prin orificiul anodului şi orificiul O_1 al ecranului P_1 şi pătrund între plăcile condensatorului C_1, căruia i se aplică o tensiune alternativă. Sub acţiunea acestui cîmp variabil, fasciculul suferă o împrăştiere şi ajunge la ecranul P_2. Prin orificiul O_2 vor trece doar acei electroni care trec prin condensatorul C_1 în momentul cînd tensiunea

are valoarea zero. Aceşti electroni intră apoi în condensatorul C_2 care este legat la acelaşi generator de tensiune ca şi C_1; ambii condensatori sînt mereu în fază. Astfel, în timpul unei perioade vor ajunge în condensatorul C_2 (deci vor trece prin O_2) două grupuri succesive de electroni. Aceştia vor fi deviaţi de condensatorul C_2, în sus sau în jos, după mărimea şi sensul tensiunii aplicată condensatorului. Pe ecranul fluorescent apar două spoturi luminoase, simetrice faţă de poziţia zero.

Variind potenţialul de accelerare, viteza electronilor poate avea o astfel de mărime încît să străbată distanţa între cei doi condensatori într-un timp $t = T/2$ sau $n.T/2$. In acest caz, electronii vor trece şi prin al doilea condensator nedeviaţi iar cele două spoturi de pe ecran se vor contopi în unul singur. Cunoscînd distanţa (ℓ) dintre condensatorii C_1 şi C_2 şi frecvenţa generatorului (f), vom putea exprima viteza prin relaţia

$$v = 2\ell/T.\ n = 2\ell f/n\ .$$

Ţinînd seama de relaţia (I.42) rezultă :

$$\frac{e}{m_o} = \frac{v_o^2}{2V_o} = \frac{2\ell^2 f^2}{n^2 V_o}\ . \qquad \text{I.43}$$

Şi această metodă prezintă avantajul că este o metodă de "zero" evitîndu-se astfel erorile ce s-ar introduce la măsurarea deviaţiilor.

2.3. Masa electronului

Metodele descrise în paragrafele precedente permit determinarea sarcinii specifice şi a sarcinii. Avînd aceste valori, se poate determina masa electronului

$$m_o = \frac{e}{\frac{e}{m_o}} = \frac{1,602.10^{-19}\ C}{1,758.10^{11}\ A.s.kg^{-1}} = 9,108.10^{-31}\ kg$$

La viteză relativ mică a electronilor, masa este practic constantă. La viteze mari însă se constată că ea este mai mare decît m_o. Acest fapt a fost pus în evidenţă, experimental, de către Kaufmann în anul 1901 şi ulterior explicat de către Einstein. S-a stabilit că odată cu creşterea energiei, deci a vitezei electronului, creşte şi masa acestuia.

Dispozitivul realizat de Kaufmann pentru a pune în evidenţă variaţia masei cu viteza, este schiţat în fig.I.10. In experienţă se foloseşte un fascicul de radiaţii β emise de o sursă radioactivă (R_a), deoarece acestea prezintă un spectru continuude energie şi deci de viteze. Fasciculul de radiaţii trece prin canalul C, străbate cîmpurile paralele $\vec{E}$ şi $\vec{B}$ produse de un electromagnet şi respectiv de un condensator plan, plasat între polii electromagnetului şi ajunge pe ecranul fluorescent dispus într-un plan normal pe direcţia iniţială a fasciculului. Locul geometric al particulelor de masă m , cu un spectru continuu de viteze, deviate în acest ansamblu de cîmpuri, este un arc de parabolă care se observă pe ecranul fluorescent (fig.I.10) unde ajunge fasciculul de radiaţii β. Expresia matematică a acestei parabole se stabileşte astfel :

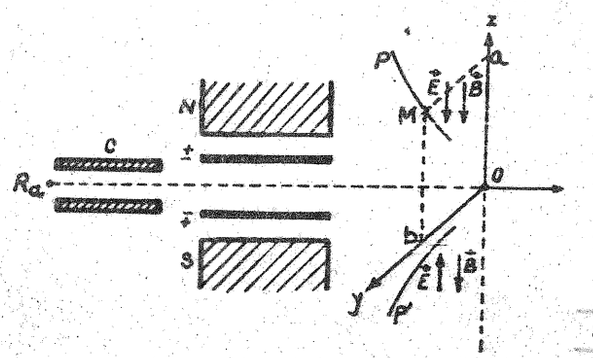


Fig.I.10

Considerăm un punct M de coordonate oa şi ob unde ajung electronii (particulele β) cu o anumită viteză v după ce au străbătut cîmpurile $\vec{B}$ şi $\vec{E}$, paralele între ele. Deviaţia datorită cîmpului electric este :

$$Oa = z = k\,E\,\frac{e}{mv^2}$$

iar cea datorită cîmpului de inducţie magnetic $\vec{B}$ este ob :

$$ob = y = k\,B\,\frac{e}{m\,v}$$

unde k este o constantă ce depinde de geometria instalaţiei. Dispozitivul experimental este realizat în aşa fel încît cele două cîmpuri acţionează pe aceiaşi distanţă, măsurată după direcţia iniţială a particulelor β.

Locul geometric al particulelor cu sarcina specifică e/m şi cu orice viteză, se găseşte prin eliminarea vitezei între relaţiile de mai sus. Facem raportul :

$$\frac{z}{y^2} = \frac{k\,E\,\frac{e}{mv^2}}{k^2B^2\,\frac{e^2}{m^2v^2}} = \frac{E}{k\,B^2}\cdot\frac{m}{e} \qquad \text{I.44.a}$$

de unde

$$y^2 = k\,\frac{B^2}{E}\cdot\frac{e}{m}\,z = p\,z\ . \qquad \text{I.44}$$

Se obţine deci o parabolă al cărei parametru p este funcţie de sarcina specifică. Parabolele care corespund la sarcini specifice mai mari, vor fi mai deschise decît cele corespunzătoare unor sarcini specifice mai mici. Ţinînd seama că deviaţiile descresc pe măsură ce viteza particulelor creşte, rezultă că punctele mai apropiate de originea axelor de coordonate sînt cele care corespund electronilor cu viteze mai mari.

Dacă menţinem neschimbat cîmpul magnetic şi utilizăm cîmpuri electrice paralele cu Oz şi Oz', electronii ar trebui să determine pe ecranul fluorescent două ramuri de parabolă care să se suprapună peste o parabolă corespunzătoare unei mase date (trasate punctat în fig.I.11). Experienţa arată însă că cele două

curbe P şi P' intersectează parabole corespunzătoare maselor $m_1 > m_2 > m_3$ ceea ce este o dovadă că masa variază cu viteza. Se constată, de asemenea, că cele două curbe experimentale nu sînt tangente la axa oy, în origine, aşa cum o cere teoria în cazul parabolei. Ele nu ajung în origine deoarece electronii din fascicul au o energie maximă (limita maximă a spectrului beta).

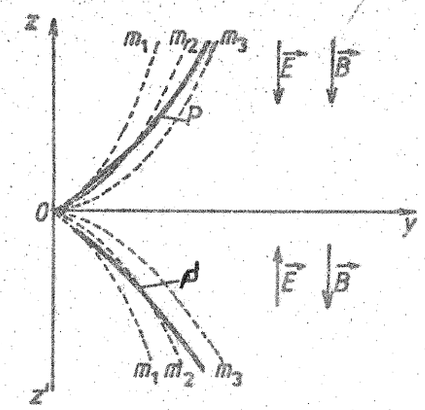


Fig.I.11

Urmele obţinute pe placa fotografică nu sînt prea nete pentru ca să se poată evalua, cantitativ, variaţia masei cu viteza. Ele arată, doar calitativ, că masa creşte odată cu viteza.

Folosind metode lui J.J.Thomson (cîmpuri perpendiculare) Guye şi Lavanchy (1915) au studiat variaţia masei cu viteza la electroni. Aplicînd o diferenţă de potenţial variabilă la tubul de accelerare, ei au dedus, pentru fiecare tensiune de accelerare, valoarea vitezei, sarcina specifică şi masa electronului. Din graficul redat în fig.I.12 se observă că raportul m/m_0 creşte, tinzînd (prin extrapolare) asimptotic spre infinit cînd raportul $v/c \longrightarrow 1$.

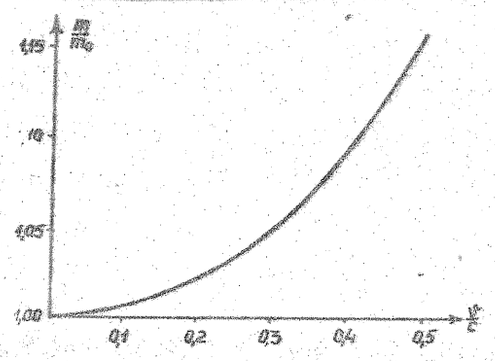


Fig.I.12

Dacă viteza electronului ar fi egală cu c, masa şi energia lui ar deveni infinite. Acest

lucru este însă practic imposibil de realizat.

In urma interacţiunii cu cîmpul electric accelerator, electronul primeşte masă şi energie pe seama masei şi energiei cîmpului. Creşterea masei electronului este legată de creşterea energiei lui prin formula

$$\Delta W = c^2 \cdot \Delta m \qquad \text{I.45}$$

Pe măsură ce electronul este accelerat, deci viteza lui devine tot mai mare, are, conform relaţiei lui Lorentz, masa

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \qquad \text{I.46}$$

unde m_0 este masa de repaus. Energia totală, relativistă, a electronului este

$$W = m c^2 = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} \qquad \text{I.47}$$

iar impulsul relativist este dat de relaţia :

$$p = m v = \frac{m_0 v}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \qquad \text{I.48}$$

Din aceste două relaţii rezultă :

$$W = \sqrt{p^2 c^2 + m_0^2 c^4} \qquad \text{I.49}$$

Relaţiile I.47 - I.49 sînt valabile pentru toate particulele libere care se mişcă cu viteze mari (relativiste).

Dacă $p \cdot c \ll m_0 c^2$, atunci :

$$W = m_0 c^2 \sqrt{1 + \frac{p^2 c^2}{m_0^2 c^4}} \simeq m_0 c^2 \left(1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{p^2 c^2}{m_0^2 c^4} \ldots\right)$$

sau

$$W = m_0 c^2 + \frac{1}{2} \frac{p^2}{m_0} = m_0 c^2 + W_c$$

unde $W_c = \frac{1}{2} \frac{p^2}{m_0}$ este energia cinetică nerelativistă.

Dacă $p \cdot c \gg m_0 c^2$, relaţia I.49 devine :

$$W \simeq p \cdot c$$

Această aproximaţie se foloseşte în cazul energiilor înalte precum şi în cazul cuantelor de lumină (fotoni) pentru care $m_0 = 0$.

In legătură cu natura masei electronului, prezentăm mai jos ipoteza formulată, pentru prima dată, de J.J.Thomson în anul 1881 şi rezultatele obţinute pe baza acestei ipoteze. Avînd în vedere că masa particulelor elementare încărcate cu electricitate se măsoară prin inerţia acestora faţă de cîmpul electromagnetic, J.J.Thomson consideră că masa electronului este de natură electromagnetică, deci ea este condiţionată de energia cîmpului electromagnetic legat inseparabil de electronul în mişcare.

Să calculăm masa electromagnetică m_e, folosindu-ne de faptul că electronul în mişcare este însoţit de un cîmp magnetic iar energia acestui cîmp magnetic este egală cu energia cinetică a electronului.

Intensitatea cîmpului magnetic creat de un electron în mişcare cu viteza $\vec{v}$, într-un punct P, la distanţa r, este :

$$\vec{H} = \frac{e}{4\pi} \frac{\vec{v} \times \vec{r}}{r^3} = \frac{e\, v \sin\theta}{4\pi r^2} \vec{f} \qquad \text{I.50}$$

unde θ este unghiul determinat de direcţia vitezei electronului şi de raza vectoare (fig.I.13). Densitatea de energie a acestui cîmp fiind $\frac{HB}{2}$, energia în elementul de volum $d\tau$, în jurul punctului P, este :

$$dW = \frac{\mu_0 e^2 v^2 \sin^2\theta}{32\pi^2 r^4} r^2 \sin\theta \, dr \, d\varphi \, d\theta \qquad \text{I.51}$$

unde $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ henry/m este permeabilitatea magnetică a vidului.

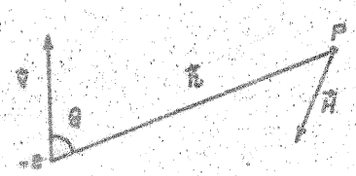


Fig.I.13

Admiţînd că electronul este o sferă de rază r_o iar sarcina lui este uniform distribuită pe sferă, energia totală a cîmpului produs va fi:

$$W = \frac{\mu_o e^2 v^2}{32\pi^2} \int_{r_o}^{\infty} \frac{dr}{r^2} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin^3\theta \, d\theta \qquad I.52$$

sau

$$W = \frac{\mu_o e^2 v^2}{16\pi r_o} \int_0^{\pi} \sin^3 \theta \, d\theta$$

Efectuînd ultima integrală care este egală cu 4/3, se găseşte:

$$W = \frac{1}{3} \frac{\mu_o e^2 v^2}{4\pi r_o} . \qquad I.53$$

Egalăm această energie cu energia cinetică a electronului,

$$\frac{1}{2} m_e v^2 = \frac{1}{3} \frac{\mu_o e^2 v^2}{4\pi r_o}$$

şi obţinem

$$m_e = \frac{2}{3} \cdot \frac{\mu_o}{4\pi} \frac{e^2}{r_o} . \qquad I.54$$

Dacă admitem că toată masa electronului este de natură electromagnetică, putem calcula "raza clasică" a electronului. Din formula I.54 rezultă :

$$r_o = \frac{2}{3} \cdot \frac{\mu_o}{4\pi} \frac{e^2}{m_e} \qquad I.55$$

sau, dacă neglijăm termenul numeric 2/3, obţinem:

$$r_o \quad \frac{\mu_o}{4\pi} . e . \frac{e}{m_e} = 2{,}8 . 10^{-15} \text{ m}$$

Raza clasică a electronului dă informaţii aproximative deoarece asimilarea electronului cu o sferă rigidă electrizată nu este

justificată. Problema dimensiunilor electronului nu este încă rezolvată; se întîmpină dificultăţi teoretice fie că electronul se consideră punctiform (fără dimensiuni) fie că i se atribuie dimensiuni finite. Totuşi, ordinul de mărime dat mai sus a fost regăsit şi pe alte căi, deci raza electronului este cu aproximativ cinci ordine de mărime mai mică decît raza atomului.

Ipoteza că electronul este o sarcină electrică ce ocupă o sferă de rază r_o şi are numai masă electromagnetică, nu este întemeiată. Există dovezi experimentale a existenţei inerţiei electromagnetice deci există dovezi că o parte a masei particulelor încărcate este de natură electromagnetică. Nu se poate spune însă cu certitudine dacă întreaga masă a electronului este electromagnetică sau numai o parte din ea. Consideraţii mai simple pe această temă sînt prezentate în [x].

3. Masa atomilor. Izotopi.

Studiul descărcărilor electrice în gaze rarefiate a dus la descoperirea unor fascicule de particule pozitive - razele canal- formate din ioni pozitivi, proveniţi din atomii sau moleculele de gaz, care, în urma unor interacţiuni au pierdut unul sau mai mulţi electroni. Determinarea sarcinii specifice a acestor ioni prin metode bazate pe deviaţia în cîmp electric şi magnetic, a arătat că majoritatea elementelor chimice sînt amestecuri de două sau mai multe specii atomice, identice ca proprietăţi chimice, deci cu acelaşi număr atomic Z, dar diferite ca masă. Aceste specii atomice au fost denumite izotopi . Masele lor atomice, determinate prin metode chimice obişnuite, reprezintă o medie a maselor atomice ale tuturor izotopilor pe care-i prezintă un element dat, ţinînd

[x] R.Feynman - Fizica modernă, vol.II, cap.28

seama de conţinutul procentual al fiecărui izotop din amestec.

Existenţa izotopilor a fost pusă în evidenţă, pentru prima dată, la elementele radioactive naturale (1911), iar în anul 1913, J.J.Thomson a arătat că şi elementele stabile (neradioactive) prezintă izotopi. Astfel, elementul cel mai uşor, hidrogenul, este un amestec de doi izotopi cu masele de 1,0081 şi 2,0147 u, oxigenul natural conţine izotopii cu masa 15,9949, 16,9991 şi 17,9991 u, neonul conţine doi izotopi de mase 19,9924 şi 21,9913 u în proporţie de 10/1, elemente ca staniul, cadmiul, xenonul, au pînă la 10 izotopi. Numărul mare de izotopi descoperiţi arată că izotopia este o proprietate generală a substanţei. In anexa I prezentăm un tabel de izotopi stabili.

3.1. Determinarea maselor atomice prin spectrometrie de masă

Metodele experimentale care permit determinarea maselor atomice, au la bază, în majoritatea cazurilor, deviaţia ionilor în cîmpuri electrice şi magnetice.

3.1.a. Metoda lui J.J.Thomson pentru determinarea maselor atomice

Dispozitivul utilizat de J.J.Thomson pentru determinarea maselor atomice este schiţat în fig.I.14. Intr-un balon T, prevăzut cu doi electrozi, are loc o descărcare electrică; A este anodul iar

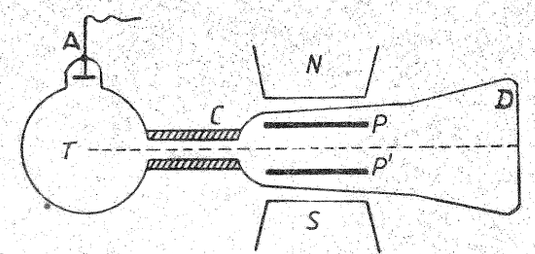


Fig.I.14

C este catodul care este perforat cu un canal foarte îngust. Cu ajutorul a două plăci plan-paralele, conductoare (P P'), se obţine un cîmp electric uniform iar cu un electromagnet (N,S) se obţine un cîmp de inducţie $\vec{B}$ constant.

Fasciculul de ioni, cît mai bine colimat, traversează cele două cîmpuri, suprapuse şi orientate paralel, ajungînd pe un ecran fluorescent (D) sau o placă detectoare. Cele două cîmpuri fiind paralele, forţele care acţionează asupra ionilor ($\vec{F}_E = q\vec{E}$ şi $\vec{F}_B = q\vec{v} \times \vec{B}$) sînt orientate după două axe perpendiculare între ele. Ca urmare ionii de sarcină specifică q/M, cu viteze iniţiale $\vec{v}$ diferite, vor ajunge pe ecranul D distribuindu-se pe un arc de parabolă cu vîrful în originea axelor de coordonate, punct de pe ecran în care ajunge fasciculul de ioni în lipsa cîmpurilor. Dacă fasciculul de ioni conţine mai mulţi izotopi, ionii respectivi avînd aceiaşi sarcină, pe placa detectoare apare cîte o parabolă pentru fiecare izotop. Ansamblul de parabole constituie un "spectru de masă" sau "spectrogramă de masă". Prima spectrogramă de masă obţinută de J.J.Thomson a pus în evidenţă izotopii neonului $^{20}_{10}Ne$ şi $^{22}_{10}Ne$. Ulterior s-a identificat, în acest mod, un număr mare de izotopi ai elementelor chimice. In figura I.15 prezentăm un spectru de masă obţinut de J.J.Thomson.

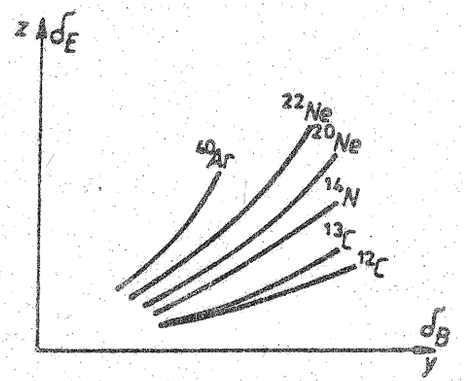


Fig.I.15

Această metodă permite obţinerea unor parabole foarte fine, separate printr-un interval destul de mare. Sensibilitatea metodei este însă mică deoarece se lucrează cu fascicule

de ioni paralele, deci cu fante foarte înguste, ceea ce reduce mult din intensitatea urmelor. Cu toate acestea, metoda parabolelor a dat rezultate foarte importante. Ea a arătat că cea mai mare parte a elementelor sînt constituite dintr-un amestec de izotopi.

Dispozitivul lui J.J.Thomson a devenit prototipul spectrografelor şi spectrometrelor de masă realizate ulterior. Această denumire a fost dată prin analogie cu aparatele spectrale care separă radiaţiile luminoase dupăfrecvenţe.

Spectrometria de masă s-a desvoltat mult, îmbunătăţindu-se din punct de vedere tehnic şi diversificîndu-se ca aplicaţii. Denumirea de spectrograf de masă se dă,în special, acelor instalaţii la care ionii sînt colectaţi simultan,pe o placă detectoare , spre deosebire de spectrometrele de masă la care, un fascicul focalizat cade pe un colector fix, fasciculul de ioni fiind baleiat astfel ca ionii să fie colectaţi, pe rînd şi înregistraţi electric.

In general, un spectrometru de masă se compune din patru elemente de bază,indicate în figura I.16.

a) Sistemul de introducere a probei, în care proba se aduce la presiunea şi cantitatea utilă pentru a fi introdusă în sursa de ioni şi ionizată cu secţiune eficace maximă

b) Sursa de ioni în care atomii sau moleculele neutre sînt ionizate şi dirijate ca fascicul, practic monoenergetic, în instalaţie.

c) Analizorul care, prin deflecţii magnetice, electrice sau de ambele moduri, selecţionează ionii după valoarea q/M deci după masele lor, focalizîndu-i pe o fantă de ieşire.

d) Sistemul de înregistrare

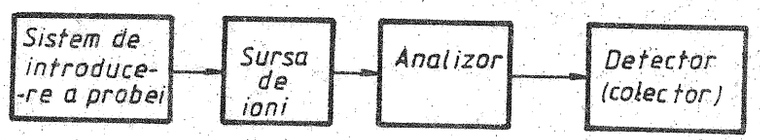


Fig.I.16

In funcţie de scopul propus, aceste elemente pot varia, constructiv şi funcţional, în limite foarte largi. Sursele de ioni se adaptează la probe solide, la vapori sau la gaze; sistemul analizor poate fi cu cîmpuri constante sau variabile în timp sau chiar cîmpuri oscilante,la frecvenţe ridicate; sistemele de detecţie sînt foarte diversificate în funcţie de sensibilitatea pe care trebuie s-o aibă instalaţia sau de scopul acesteia de a face,cu prioritate, măsurători de abundenţe sau măsurători foarte precise de mase.

Performanţele unui spectrometru de masă se exprimă prin rezoluţia acestuia şi prin luminozitate. Teoretic, rezoluţia R a unui spectrometru de masă se exprimă prin raportul

$$R = \frac{M}{\Delta M}$$

unde M este masa ionului detectat iar ΔM este cea mai mică diferenţă de masă ce mai poate fi pusă în evidenţă cînd se măsoară masa M. Această diferenţă ΔM depinde atît de calităţile sursei de ioni cît, mai ales, de proprietăţile de focalizare ale analizorului, combinate cu cele dispersive. In acest sens, spectrometrul de masă poate avea un singur element dispersiv-focalizant şi atunci este numit spectrometru cu simplă focalizare. Dacă se folosesc două sisteme dispersive-focalizante, se obţine o rezoluţie mult mai ridicată, însă o sensibilitate mai redusă în privinţa abundenţei ionice. Acestea se numesc spectrometre cu dublă focalizare.

Rezoluţia spectrometrelor de masă variază între limite foarte largi, de la cîteva unităţi pentru aparatele de joasă rezoluţie, la 10^5 - 10^6 pentru cele de înaltă sau foarte înaltă rezoluţie. Aparatele uzuale sînt, de obicei, de rezoluţie medie ($R \simeq 100$ - 500) sau de înaltă rezoluţie ($R \simeq 1000$- 20.000).

Prin luminozitatea unui spectrometru de masă se înţelege fracţiunea de ioni produşi în sursă, de un q/M dat, care ajung pe detector (colector). Cu cît un spectrometru de masă este mai luminos, cu atît sensibilitatea lui în determinarea abundenţelor izotopice va fi mai mare. Pentru unele spectrometre de masă aceste sensibilităţi pot fi foarte ridicate, ele putînd detecta circa 10^{-8} părţi dintr-un amestec de ioni.

3.1.b. Spectrograful lui F.W.Aston

Primul spectrograf de masă perfecţionat mult în comparaţie cu metoda parabolelor a lui Thomson, a fost construit de F.W. Aston (1919) şi utilizat sistematic la studiul izotopilor diferitelor elemente. Acest dispozitiv focalizează ioni care au practic aceeaşi direcţie dar viteze diferite. Pentru deviaţia fasciculului de ioni se foloseşte un cîmp magnetic şi unul electric, perpendiculare între ele. Deviaţiile sînt în acelaş plan şi de sens opus iar în anumite condiţii se compensează astfel încît ionii de aceeaşi sarcină specifică şi viteze diferite, deşi sînt deviaţi diferit, sînt focalizaţi în acelaşi punct, pe placa detectoare P.

Schema de principiu a spectrografului de masă realizat de F.Aston este prezentată în fig.I.17. Ionii pozitivi (raze canal) sînt trecuţi printr-un sistem de fante (D_1,D_2 etc) obţinîndu-se astfel un fascicul cît mai paralel. Direcţia vitezei ionilor fiind bine definită, este suficientă o focalizare a vitezelor. Dacă notăm cu

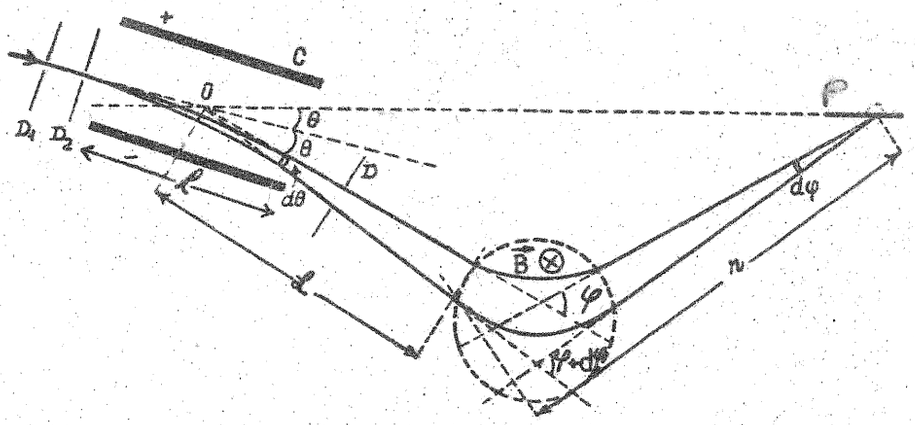


Fig.I.17

V diferenţa de potenţial de accelerare a ionilor de masă M şi cu v viteza lor în sistemul deflector, avem :

$$qV = 1/2\ M\ v^2 \ .$$

Fasciculul pătrunde în cîmpul electric uniform din condensatorul C, unde este deviat. In cîmpul electric de intensitate $\vec{E}$ deviaţia Θ o putem exprima pornind de la ecuaţiile cunoscute (I.19)

$$z = \frac{1}{2}\ \frac{qE}{M}\ t^2 \ ; \qquad x = vt \ .$$

Astfel

$$tg\ \Theta = \frac{dz}{dx} = \frac{qE}{M} \cdot \frac{x}{v^2} = \frac{qE\ell}{Mv^2}$$

unde ℓ este proiecţia parcursului ionilor în condensator, pe direcţia iniţială. Ţinînd seama că unghiul Θ este relativ mic, obţinem :

$$tg\ \Theta \simeq \Theta = \ell\ \frac{qE}{Mv^2} \qquad \text{sau} \qquad \Theta = \ell\ \frac{E}{2V} \ . \qquad \text{I.56}$$

Pentru a limita unghiul Θ, se foloseşte un ecran D prevăzut cu o fantă foarte mică.

Fasciculul de ioni cu masă M şi viteză v_1, care a fost deviat de cîmpul electric cu unghiul Θ faţă de direcţia iniţială, ajunge într-un cîmp magnetic dintre polii unui electromagnet. Deviaţia φ se exprimă prin relaţia

$$\varphi \simeq l' \frac{qB}{Mv_1} \quad \text{sau} \quad \varphi = \frac{l' \cdot B}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{q}{MV}} \qquad \text{I.57}$$

(ionii descriu un arc de cerc cu raza $R_1 = Mv_1/qB$) unde l' este lungimea parcursului ionilor în întrefierul electromagnetului. Ionii de masă M nu au toţi aceeaşi viteză deoarece V nu este prea bine definit. Ca urmare, ionii cu aceeaşi sarcină specifică q/M dar cu viteza $v_2 < v_1$ vor fi deviaţi de cîmpul electric cu un unghi mai mare, $\Theta + d\Theta$, iar în cîmpul magnetic vor descrie un arc de cerc cu o rază mai mică

$$R_2 = Mv_2/qB .$$

Părăsind cîmpul magnetic, ionii de masă M şi viteze v_1, respectiv v_2, se vor întîlni într-un punct A la o distanţă r. Pentru ca să aibă loc această focalizare, trebuie să fie îndeplinită condiţia :

$$(r + \mathcal{L})\, d\Theta = r\, d\varphi \qquad \text{I.58}$$

unde $d\Theta$ este împrăştierea produsă de cîmpul electric iar $d\varphi$ este deschiderea unghiulară pe care o capătă fasciculul în urma deviaţiei în cîmpul magnetic. Deci împrăştierea produsă de cîmpul electric trebuie să fie compensată de deviaţia în cîmp magnetic, orientată în sens opus. Din relaţiile I.56 şi I.57 se obţine :

$$\frac{d\Theta}{\Theta} = -2\frac{dv}{v} \; ; \quad \frac{d\varphi}{\varphi} = -\frac{dv}{v} \rightarrow d\varphi = \frac{\varphi}{2}\frac{d\Theta}{\Theta} .$$

Înlocuind în relaţia I.58 obţinem :

$$(\varphi - 2\Theta)\, r = 2\mathcal{L}\Theta \qquad \text{I.58.a}$$

sau, pentru unghiuri Θ şi φ mici

$$r \sin(\varphi - 2\Theta) = \mathcal{L} \sin 2\Theta \qquad \text{I.58.b}$$

ceea ce reprezintă ecuaţia unei drepte care trece prin O şi este paralelă cu direcţia $\varphi = 2\Theta$. Această dreaptă face unghiul Θ cu direcţia iniţială a fasciculului de ioni, deci punctul A în care sînt focalizaţi ionii cu o masă dată şi viteze diferite, se va găsi pe această dreaptă, mai precis pe placa detectoare aşezată de-a lungul dreptei astfel definite. Dacă fasciculul de ioni analizat este complex, format din mai multe grupuri cu q/M diferiţi, fiecare grup va fi focalizat într-un punct, situat pe placa detectoare, de coordonate r, φ legate prin relaţia I.58b. Dacă fantele prin care trec ionii sînt dreptunghiulare, se va obţine pe această placă un şir de linii (spectru de masă) fiecare corespunzînd unui anumit izotop.

Spectrele obţinute dau posibilitatea să se determine, cu o precizie foarte bună, masa izotopilor pe care-i prezintă un element. Se poate, de asemenea, determina conţinutul procentual al fiecărui izotop în amestec dar cu o precizie ceva mai mică, deoarece aşa cum s-a văzut, pentru a avea fascicule cît mai paralele, spectrograful lui Aston utilizează un sistem de fante care produc o pierdere însemnată de ioni din fasciculul iniţial. Aceasta duce la o micşorare a luminozităţii spectrografului.

3.1.c. Spectrograful lui Mattauch şi Herzog

Performanţe mai mari au fost obţinute de Mattauch şi Herzog, realizînd un spectrograf care foloseşte o dublă focalizare. Fasciculul divergent de ioni, avînd diferite vitezе, este focalizat cu ajutorul unui cîmp electric radial şi a unui cîmp magnetic sub

formă de sector. Prezentăm, succint, aceste două metode de focalizare a fasciculelor divergente de ioni.

Dacă se consideră un cîmp electric între doi electrozi plani şi paraleli, traiectoriile ionilor emişi din sursa S după diferite direcţii, rămîn separate (fig.I.18.a). Dacă însă electrozii sînt cilindrici, traiectoriile se întîlnesc într-un punct S' (fig.I.18.b). Poziţia punctului S' depinde de valoarea vitezei iniţiale şi de diferenţa de potenţial dintre electrozi.

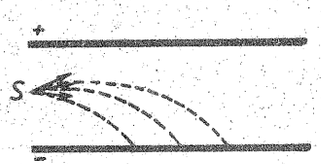


Fig.I.18.a

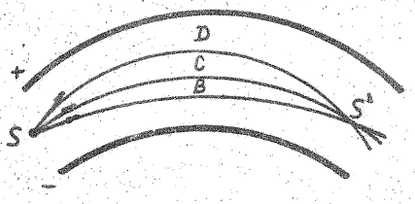


Fig.I.18.b

Pe o traiectorie cum ar fi SDS', ionul pozitiv se îndepărtează de la traiectoria mediană SCS' spre regiunile cu un potenţial mai ridicat. Sarcina efectuează un lucru rezistent şi ca urmare energia ei cinetică se micşorează. Pe o traiectorie cum ar fi SBS', particula intră în regiuni de potenţial mai coborît, deci viteza ei creşte. Ca urmare, traiectoriile se întîlnesc într-un punct oarecare S', poziţia căruia se poate regla variind diferenţa de potenţial dintre electrozi, deci cîmpul electric radial.

Cîmpul electric radial nu focalizează particulele emise de o sursă punctuală dacă diferă viteza atît în mărime cît şi în direcţie. Această dublă focalizare se realizează combinînd două deviaţii succesive, una electrică şi alta magnetică.

In optica electronică precum şi în alte lucrări [x], se demonstrează că un cîmp magnetic transversal şi omogen, care acţionează într-un domeniu limitat de forma unui sector cu deschiderea $\Theta < 180^{\circ}$, poate servi ca lentilă cilindrică dacă raza centrală a fasciculului divergent de ioni intră şi iese din spaţiul unde există cîmp, normal la marginile acestuia (fig.I.19). Pentru un unghi oarecare Θ, focalizarea are loc dacă sursa de ioni, punctul în care se focalizează ionii şi vîrful sectorului-cîmp, se găsesc pe aceeaşi dreaptă. Cu alte cuvinte, unghiurile α, Θ şi β trebuie să satisfacă relaţia $\alpha + \Theta + \beta = \pi$. Cînd $\Theta = \pi$ regăsim cazul

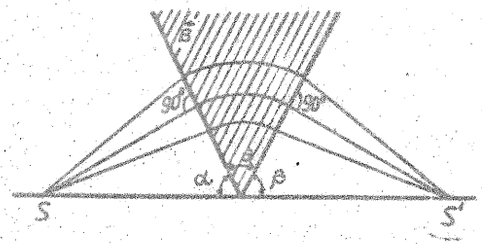


Fig.I.19

cînd ionii descriu, în cîmp, o traiectorie sub formă de semicerc (focalizare la π radiani).

Schiţa de principiu a spectrografului realizat de Mattauch şi Herzog este prezentată în figura I.20. Datorită dublei focalizări pe care o foloseşte, se obţin linii foarte fine iar pe placa detectoare, abscisa liniilor este proporţională cu $\sqrt{M}$ ceea ce permite o bună interpretare a spectrului.

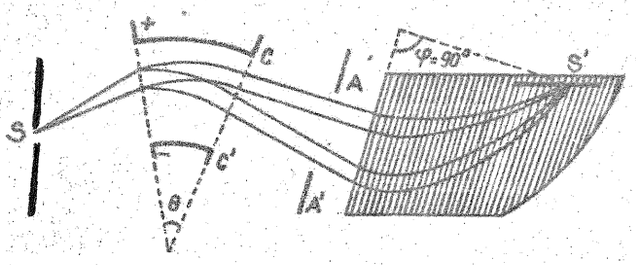


Fig.I.20

---

x V.Marcea - Introducere în spectrometria de masă, Ed.tehnică, Bucureşti, 1978

Ca sursă de ioni se foloseşte fie un tub cu descărcare în gaze rarefiate, fie o descărcare de înaltă frecvenţă prin scînteie, dacă corpul studiat este solid. In una din variante, fasciculul de ioni, divergent (1^0-2^0), care iese prin fanta S, este trecut prin cîmpul electric radial avînd unghiul la centru $\Theta = 31,8^0$. Pentru fanta S se obţine o imagine la infinit, într-o direcţie bine determinată (CA sau C'A') pentru fiecare mărime (v_1 sau v_2) a vitezei ionilor (se obţin deci fascicule paralele). Cele două fascicule de ioni sînt reunite într-un punct S' cu ajutorul cîmpului magnetic, după o deviaţie φ egală cu 90^0. Imaginea obţinută pe placa detectoare corespunde ionilor cu o sarcină specifică q/M determinată. Acest spectrograf permite determinarea masei M cu o eroare absolută ΔM de ordinul a 10^{-6} u.

3.1.d. Spectrometrul Dempster şi Bleakney (1918)

Spectrometrul lui Dempster şi Bleakney foloseşte focalizarea direcţiilor, de către un cîmp magnetic transversal, la π radiani. Schiţa acestui tip de spectrometru este prezentată în fig.I.21.

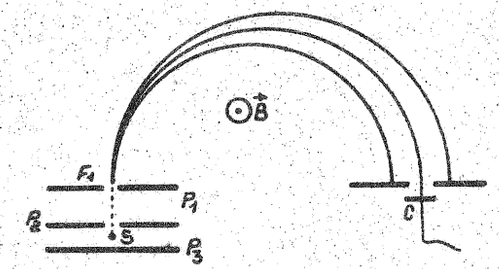


Fig.I.21

Ionii produşi în sursa S sînt introduşi, cu ajutorul unui cîmp electric slab, existent între electrozii P_2 şi P_3, în spaţiul dintre plăcile P_1 şi P_2 unde există un cîmp electric accelerator mult mai intens. Ei sînt astfel acceleraţi încît să aibă aceiaşi energie. Trecînd prin fanta F_1, fasciculul divergent de ioni ajunge în spaţiul în care există cîmpul magnetic transveral şi omogen de inducţie $\vec{B}$. Ionii cu valori diferite ale raportului q/M, vor fi focalizaţi la π radiani. Dacă

energia ionilor este aceeaşi ($\frac{Mv^2}{2} = qV$), între raza de curbură a traiectoriei descrise de ionii cu un anumit q/M ($R = Mv/qB$) şi sarcina specifică, se stabileşte relaţia :

$$R = \left(\frac{2V}{B^2} \cdot \frac{M}{q}\right)^{1/2} \qquad \text{I.59}$$

Ionii, a căror sarcină specifică satisfac relaţia I.59 pentru un V şi un B dat, vor pătrunde, prin fanta fixă, în colectorul C.

Spectrometrele sînt echipate cu dispozitiv de înregistrare a spectrelor astfel încît spectrul de masă este o curbă care prezintă nişte maxime (picuri), acestea corespunzînd fasciculelor ionice de anumite mase aduse, prin baleiaj, în fanta colectorului. Înălţimea fiecărui pic este proporţională cu intensitatea curentului ionic. Spectrul de masă al unui amestec de izotopi sau al unui compus organic fragmentat, este reprezentarea abundenţei relative a diferiţilor izotopi sau a fragmentelor de scindare (purtători de sarcini pozitive) în funcţie de raportul $\frac{M}{q}$ al acestor particule.

Spectromatrele de masă moderne comportă, în echipamentul lor, un marker de mase, comandat de unitatea de baleiaj, care identifică picurile în timpul înregistrării spectrului. In absenţa markerului se poate folosi, pentru determinarea scalei de mase, o substanţă al cărei spectru de masă este cunoscut.

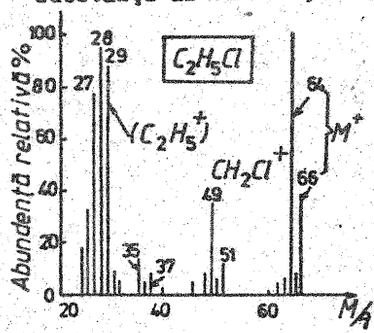


Fig.I.22

Spectrul de masă înregistrat conţine unele elemente specifice spectrometrului sau condiţiilor în care s-a lucrat. Pentru a obţine doar informaţiile specifice probei, acesta se normalizează; picul cel mai înalt se consideră ca avînd înălţimea 100 unităţi arbitrare iar înălţimea celorlalte picuri se exprimă în aceste unităţi. Spectrele de masă se prezintă sub forma unor diagrame de linii sau sub formă de tabele. In fig.I.22 prezentăm spec-

trul de masă obţinut pentru clorura de etil prin bombardament electronic. Prin M^+ s-a notat molecula ionizată.

3.1.e. Spectrometru de masă cu cîmp de radiofrecvenţă

Printre diferitele spectrometre de masă nemagnetice, cele cu cîmp de radiofrecvenţă au avantajul de a fi puţin voluminoase şi uşoare, ceea ce dă posibilitatea să se integreze uşor în montajele destinate diferitelor cercetări.

Schiţa unui astfel de spectrometru este prezentată în fig.I.23. Fasciculul de ioni se obţine în camera de ciocniri (CC)

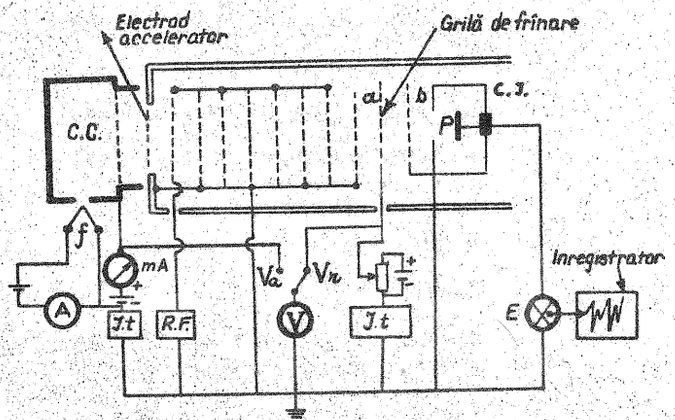


Fig.I.23

prin bombardament electronic. Electronii sînt emişi de filamentul (f) şi accelerati spre camera de ciocniri. La ieşirea din cameră se dispune o grilă pentru ecranare şi micşorarea dispersiei energiei ionilor care ies din cameră. Intre cameră şi electrodul accelerator este prevăzut un cilindru metalic care este pus la acelaşi potenţial ca şi camera de ciocniri şi are rolul de a micşora divergenţa fasciculului de ioni. Electrodul accelerator este la un potenţial V_a astfel încît ionii ajung la acest electrod cu energia cinetică

$$\frac{1}{2} M v^2 = q V_a .$$

Pentru un potenţial accelerator dat, viteza ionilor este funcţie de sarcina lor specifică.

Cu această energie pătrund în incinta în care există un sistem format din mai multe grile. Acestea sînt realizate din wolfram sau platină cu diametrul de ordinul sutimilor de mm ($\phi \simeq 1/20$ mm) şi au o transparenţă suficient de mare ($\simeq 95$ %). Intre două grile consecutive se aplică o tensiune alternativă

$$V = V_m \sin (\omega t + \varphi)$$

obţinută de la un generator de radiofrecvenţă. Ionii cu viteza v traversează ansamblul de grile şi primesc o energie δW pe seama cîmpului de radiofrecvenţă. Energia primită variază în funcţie de raportul q/M al ionilor incidenţi. Ea este maximă (δW_m) pentru acei ioni care traversează intervalul între două grile consecutive, într-un timp egal cu semiperioada cîmpului de înaltă frecvenţă şi ating fiecare grilă, deci şi prima, în momentul în care tensiunea îşi schimbă semnul iar cîmpul dintre grila atinsă şi următoarea devine un cîmp accelerator. Ionii care au o astfel de viteză încît nu pot îndeplini condiţiile de mai sus, primesc de la cîmpul de radiofrecvenţă o energie mai mică.

După ce au străbătut ansamblul de grile, ionii trec prin grila de frînare, adică străbat o diferenţă de potenţial de frînare V_r avînd mărimea $V_a < V_r < V_a + \delta W_m/q$. Ionii care au primit energia maximă de la cîmpul de radiofrecvenţă pot străbate acest potenţial de frînare; ceilalţi ioni sînt opriţi.

De o parte şi de alta a electrodului de frînare se adaugă două grile suplimentare (a - legată la masă, iar b - la potenţialul colectorului de ioni) care au rolul să micşoreze efectele perturbatoare datorate electrodului de frînare.

Ionii care reuşesc să străbată cîmpul de frînare ajung la colectorul de ioni (CI) şi sînt colectaţi de electrodul colector P. Măsura cantitativă şi înregistrarea ei se face cu un electrometru electronic legat la un înregistrator.

Variind lent frecvenţa, toţii ionii vor reuşi să străbată, pe rînd, cîmpul de frînare. Curentul ionic înregistrat prezintă atîtea maxime cîte tipuri de ioni sînt în gazul analizat. Din înălţimea maximelor se deduce conţinutul procentual al fiecărui izotop în amestec.

Puterea de rezoluţie a unui astfel de spectrometru, cu un număr mare de etaje, permite folosirea acestuia în condiţii optime, pentru analiză. Dacă au un număr mai mic de etaje ele pot servi la producerea fasciculelor ionice pure. In afară de alte avantaje pe care le prezintă (puţin voluminos, nu necesită cîmp magnetic, posedă coeficient de transmisie ridicat..) acest tip de spectrometru se pretează foarte bine a fi folosit în montaje pentru studiul secţiunilor eficace de ionizare. In fig.I.24 prezentăm spectrul unui amestec de aer-vapori de apă, obţinut cu un astfel de spectrometru.

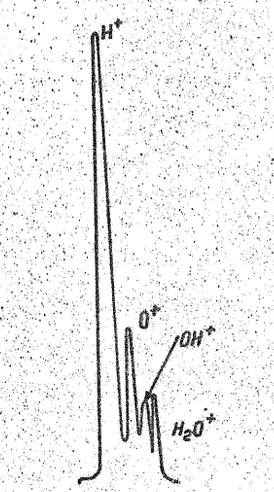


Fig.I.24

3.2. Aplicaţii ale spectrometriei de masă

Aşa cum s-a menţionat în paragrafele precedente, spectrografele de masă sînt folosite în laboratoare pentru cercetări fundamentale. Se urmăreşte determinarea maselor diferiţilor atomi cu o precizie cît mai bună ceea ce dă posibilitatea să se tragă

concluzii asupra stabilităţii acestora şi să se determine energiile care intervin în diferite reacţii nucleare cu ajutorul relaţiei:

$$\Delta W = c^2 \Delta M .$$

Spectrometrele de masă se folosesc, mai ales, în laboratoarele industriale. Menţionăm mai jos cîteva din posibilităţile de utilizare ale spectrometriei de masă.

3.2.a. Aplicaţiile spectrometriei de masă în fizica şi tehnica nucleară

Un domeniu în care spectrometria de masă este foarte mult folosită, este fizica şi tehnica nucleară. Astfel primul spectrograf de masă, a lui Aston, a fost destinat, în special, pentru verificarea legii aditivităţii maselor nucleonilor la constituirea atomilor şi moleculelor. Rezultatele măsurătorilor au fost exprimate sub forma fracţiilor de îngrămădire P definite astfel :

$$P = \frac{M - A}{A}$$

unde M este masa măsurată experimental iar A este numărul de masă. Măsurătorile lui Aston au fost suficient de precise pentru a se putea constata nerespectarea legii aditivităţii maselor. Diferenţele de masă constatate, numite defect de masă, se datoresc energiei eliberate la formarea nucleului din nucleoni şi se exprimă prin relaţia,

$$\Delta M = Z\, m_H + (A - Z)\, m_n - M$$

unde Z este numărul de protoni, m_H este masa atomului de hidrogen, m_n este masa neutronului, iar M este masa măsurată experimental.

Sensibilitatea ridicată a spectrometrelor de masă fac posibilă utilizarea lor la studiul dezintegrărilor radioactive, la studiul reacţiilor nucleare, inclusiv a reacţiei de fisiune,

spectrometrul servind la detectarea şi analiza produşilor, determinarea timpilor de înjumătăţire a radioizotopilor, determinarea secţiunilor eficace a diferitelor reacţii nucleare, analiza materialelor nucleare etc.

Pentru stabilirea timpului de înjumătăţire, se măsoară viteza de dispariţie a radioizotopului sau de apariţie a produsului rezultat în urma procesului de dezintegrare. Stabilirea vitezei de apariţie a produşilor de dezintegrare a servit la determinarea timpilor de înjumătăţire lungi. Astfel, observînd cantităţile de plumb (^{207}Pb) în minerale de diferite vîrste, Nier a determinat timpul de înjumătăţire pentru ^{235}U ($T_{1/2} = 7{,}13 \cdot 10^8$ ani). Arătînd că ^{207}Pb şi ^{206}Pb sînt produşi finali ai dezintegrării uraniului, Aston a demonstrat existenţa izotopului ^{235}U. De multe ori analiza spectrometrică de masă a produşilor finali, stabili, a condus la identificarea nuclizilor radioactivi.

Spectrometrele de masă contribuie la studiul fisiunii prin stabilirea produşilor de fisiune, a randamentelor de producere, a proprietăţilor radiative etc.
La scurtă vreme după obţinerea fisiunii nucleare a uraniului, au fost separaţi, cu ajutorul unui spectrometru de masă, izotopii ^{235}U şi ^{238}U, în cantităţi de ordinul 10^{-9} grame şi s-a stabilit că numai izotopul ^{235}U este fisionabil sub acţiunea neutronilor lenţi.

Realizarea condiţiilor optime pentru buna funcţionare a reactorilor nucleari, depinde, în mare măsură, de puritatea materialelor nucleare (combustibili, elemente de structură, moderatori, agenţi de răcire etc.). Această problemă se realizează tot cu spectrometrele de masă.

3,2.b. Utilizarea spectrometrelor de masă pentru studiul atmosferei pămîntului şi a spaţiului interplanetar

Principalii parametri fizici care prezintă interes în studiul ionosferei (partea ionizată a atmosferei) sînt :

- compoziţia chimică
- densităţile relative ale moleculelor neutre, ionilor pozitivi şi negativi, radicalilor şi electronilor
- temperatura şi constantele vitezelor de reacţie pentru ciocniri, difuzii şi recombinări
- cîmpul magnetic
- intensitatea radiaţiilor nucleare şi electromagnetice.

Pentru furnizarea datelor analitice necesare, se cere o aparatură adecvată, cu un grad înalt de tehnicitate. Spectrometrele de masă permit obţinerea de informaţii precise asupra primelor trei grupuri de parametri fizici menţionaţi mai sus.

Primele măsurători cu spectrometre de masă au fost făcute, prin montarea acestora pe rachete, încă din 1954 iar mai tîrziu şi pe sateliţi. Pentru a putea fi utilizate la astfel de măsurători, spectrometrele trebuie să satisfacă cerinţe suplimentare. Astfel se impun probleme de rezistenţă mecanică la vibraţii şi acceleraţii, rezistenţă la temperaturi, funcţionare automată etc. Cerinţele impuse de lansare sînt respectate mult mai uşor de spectrometrele nemagnetice ca : spectrometre cu timp de zbor, spectrometre cvadrupolare, spectrometre cu radiofrecvenţă de tip Bennett In figura I.25 prezentăm unele rezultate ale măsurătorilor concentraţiei ionilor de hidrogen şi heliu, obţinute cu un spectrometru de tip Bennett la altitudini de peste 300 km.

Alături de spectrometrele nemagnetice s-au elaborat şi

spectrometre magnetice care să se preteze la montarea pe rachete sau sateliţi. Astfel, au fost concepute spectrometre cu dublă focalizare compacte şi care respectă condiţiile speciale impuse în asemenea situaţii.

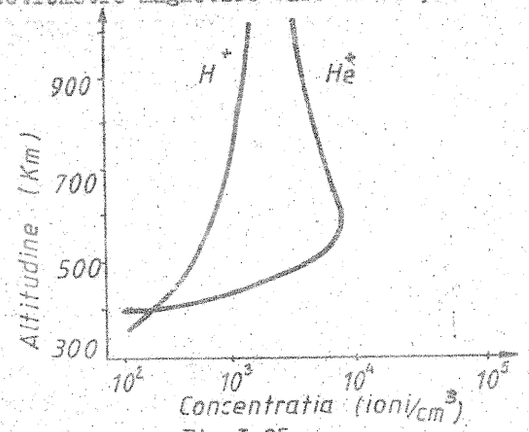


Fig.I.25

Un astfel de spectrometru a permis efectuarea a peste 150 spectre de masă în timpul ascensiunii şi coborîrii rachetei pe care a fost montat. In figura I.26 prezentăm unele măsurători din care a rezultat raportul concentraţiei diferitelor componente ale ionosferei şi variaţia acestora cu altitudinea.

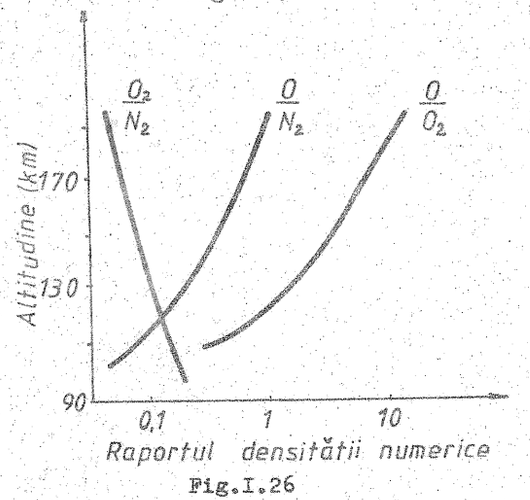


Fig.I.26

3.2.c. Spectrometria de masă în studiul solidului

Una din tehnicile cele mai adecvate pentru analiza substanţelor solide este spectrometria de masă. Spre deosebire de analiza chimică sau spectrochimică, spectrometria de masă pune în evidenţă şi conţinutul izotopic iar spectrul de masă este mai simplu şi mai uşor de interpretat decît spectrele optice. Pe de altă parte,

exploatarea fenomenelor care apar la interacţiunea fasciculelor de ioni cu suprafeţele corpurilor solide, a condus la elaborarea unor metode speciale de analisă a suprafeţelor. Cunoaşterea fenomenelor de emisie a particulelor neutre şi încărcate şi cele de reflexie a ionilor incidenţi, este deosebit de importantă în fizica corpului solid, fizica plasmei, cercetările spaţiale etc. Reflexia ionilor şi emisia de ioni secundari pot fi folosite în studiul fizicii şi chimiei interfeţelor gaz-solid. In resolvarea acestor probleme un rol deosebit îi revine spectrometriei de masă.

3.2.d. Analisă chimică cantitativă

Uneori este necesar să analizăm un gaz a cărui compoziţie variază în timpul procesului de fabricaţie. In acest caz, gasul studiat este trimis în camera de ionizare a spectrometrului, apoi, sub forma unui fascicul de ioni, în incinta propriu-zisă a spectrometrului. Ionii proveniţi de la diversele componente ale gazului sînt focalizaţi şi dacă spectrometrul are mai multe fante de ieşire prevăzute cu colector de ioni (electrometru), se poate efectua analisa gasului în tot timpul cît durează procesul de fabricaţie. Se foloseşte foarte mult, de exemplu, în industria petrolului pentru o analiză rapidă a hidrocarburilor. Prin introducerea acestei metode se reuşeşte ca o analiză care prin distilare fracţionată cerea cîteva zile, să se facă doar în cîteva ore.

La o astfel de analiză trebuie să se ţină seama de faptul că atunci cînd gasul de studiat este bombardat cu electroni, nu se obţine o singură specie de ioni pentru o moleculă dată; în general se obţin mai multe specii cu o anumită abundenţă relativă, aceşti ioni formînd o "amprentă" caracteristică fiecărei molecule. Cunoscînd aceste "amprente" se pot identifica moleculele

obţinute în gazul de studiat.

Apariţia anumitor ioni la bombardarea unei molecule cu electroni, prezintă o deosebită importanţă deoarece se pot identifica molecule cu aceeaşi masă dar de natură chimică diferită.

3.2.c. Alte aplicaţii

In cercetări biologice se folosesc adesea, ca trasori, izotopii radioactivi. Unii radioizotopi nu pot fi însă folosiţi din cauză că au perioada de înjumătăţire fie pre mică, fie prea mare. In acest caz se folosesc, ca trasori, izotopi stabili. De exemplu izotopul radioactiv ^{14}C avînd un timp de înjumătăţire foarte mare ($T_{1/2}$ = 5600 ani) nu se poate folosi în cercetări biologice şi este înlocuit cu izotopul stabil ^{13}C. Măsurarea concentraţiei unui izotop stabil, folosit ca trasor, se realizează cu ajutorul spectrometrelor de masă.

Tot cu ajutorul spectrometrelor de masă se poate determina vîrsta rocilor. Acest lucru se realizează măsurînd abundenţa izotopilor ^{206}Pb şi ^{207}Pb. Aceşti izotopi ai plumbului sînt elemente finale ale seriilor radioactive naturale care încep cu ^{238}U şi respectiv ^{235}U. Timpul de înjumătăţire al izotopului ^{238}U este $4{,}5.10^9$ ani iar pentru ^{235}U este $0{,}7.10^9$ ani. Raportul de abundenţă a izotopilor ^{238}U şi ^{235}U este aproximativ 140. Cu aceste date se poate scrie :

$$\frac{N(^{207}Pb)}{N(^{206}Pb)} = \frac{1 - \exp\left(+\frac{\ln 2}{0{,}7}\, t\right)}{140\left[1 - \exp\left(+\frac{\ln 2}{4{,}5}\, t\right)\right]} \qquad \text{I.60}$$

unde timpul t este exprimat în miliarde de ani. Raportul de abundenţă a celor doi izotopi ai plumbului se măsoară cu un spectrometru de masă şi apoi din relaţia (I.60) se determină timpul t care exprimă vîrsta rocii studiate.

C A P I T O L U L II

RADIAŢIA ELECTROMAGNETICĂ. CUANTA DE ENERGIE. FOTONUL

1. Radiaţia termică

Mărimea fundamentală care caracterizează starea termică a unui corp este temperatura. Dacă se încălzeşte un corp greu fuzibil, se observă că radiaţia luminoasă apare la o temperatură în jur de 500°C. La temperaturi mai mici el emite numai în infraroşu. Pe măsură ce temperatura creşte, lumina emisă se îmbogăţeşte în radiaţii de lungimi de undă mici trecînd într-o incandescenţă alb strălucitoare. Totalitatea radiaţiilor electromagnetice emise de un corp este numită, curent, radiaţie termică. In cele ce urmează vom analiza legile distribuţiei energiei în radiaţia termică.

1.1. Radiaţia termică de echilibru. Baza experimentală. Legi clasice

Să considerăm o incintă, izolată termic de mediul înconjurător, în care sînt introduse cîteva corpuri încălzite la temperaturi diferite. Dacă în incintă există un vid absolut, între corpuri are loc un schimb de energie doar prin intermediul radiaţiei. Energia radiaţiei emisă de fiecare corp depinde de temperatura proprie; corpurile mai calde se vor răci iar cele mai puţin calde se vor încălzi stabilindu-se, în cele din urmă, o stare staţionară, stare de echilibru termic, în care toate corpurile ajung la aceeaşi tem-

peratură. In această stare, puterea radiaţiei emisă este egală cu puterea radiaţiei absorbită. Echilibrul termic care se stabileşte este un echilibru dinamic. Cînd între radiaţia emisă şi cea absorbită de corpurile din incintă şi de pereţii incintei se stabileşte un echilibru, se spune că aceasta este o radiaţie termică în echilibru termodinamic cu sistemul material respectiv sau o radiaţie termică de echilibru.

Această radiaţie se poate studia experimental practicînd în peretele cavităţii un orificiu foarte mic, astfel încît cantitatea de energie care iese prin orificiu să nu producă decît o variaţie neglijabilă a densităţii de energie din incintă.

Cu ajutorul unei lentile L(fig.II.1), se proiectează, pe fanta unui spectroscop cu prismă (F) imaginea orificiului. Radiaţia cu lungimea de undă cuprinsă în intervalul λ şi $\lambda - d\lambda$. cade pe un termoelement TE. Se constată că tensiunea electromotoare e_λ măsurată cu un milivoltmetru (mV) este funcţie de temperatură, de lungimea de undă şi de lărgimea domeniului $d\lambda$. Putem scrie deci :

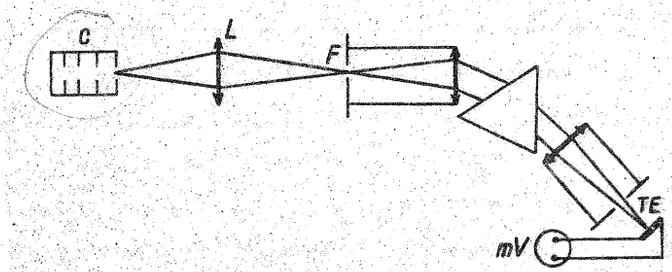


Fig.II.1

$$e_\lambda = k\, I_\lambda\, d\lambda$$

unde $I = f(\lambda, T)$ este intensitatea spectrală de radiaţie, iar k este un factor de proporţionalitate care depinde de geometria dispozitivului optic şi de coeficienţii de transparenţă ai substanţelor interpuse între sursa de radiaţie şi termoelement

(aer, prismă, lentile). In general se utilizează lentile şi prisme din fluorină (CaF_2) care este transparentă în vizibil, infraroşu apropiat şi în ultraviolet pînă la aproximativ 1800 Å.

Mărimea I_λ se poate defini cu ajutorul puterii radiaţiei care trece prin orificiu (putere transportată - Φ_{tr}), dată de expresia :

$$\Phi_{tr} = \int_\lambda \iint_S \int_\Omega I_\lambda \cos\theta \, d\lambda \, d\Omega \, dS \qquad \text{II.1}$$

unde $d\Omega$ şi dS reprezintă elementul de unghi solid şi respectiv elementul de suprafaţă (fig.II.2). Mărimea $I_\lambda\, d\lambda$ este numeric egală cu puterea radiaţiei nepolarizate care iese prin unitatea de suprafaţă a orificiului, în direcţie normală, în unghiul solid unitate şi are lungimea de undă cuprinsă în intervalul λ şi $\lambda - d\lambda$.

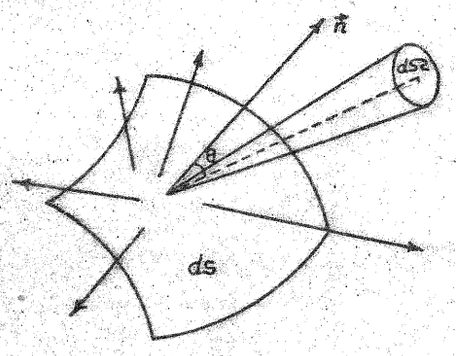


Fig.II.2

Menţinînd incinta la o temperatură constantă şi explorînd spectrul din aproape în aproape, se trasează graficul intensităţii spectrale de radiaţie funcţie de lungimea de undă. Reluînd măsurătorile la diferite temperaturi, se obţine un ansamblu de curbe cum rezultă din figura II.3. Se observă că I_λ trece printr-un maxim care, pe măsură ce creşte temperatura, se deplasează spre lungimi de undă tot mai mici. Din datele experimentale rezultă că între lungimea de undă corespunzătoare maximului funcţiei $I_\lambda = f(\lambda, T)$ şi temperatura pentru care s-a trasat curba, există următoarea relaţie :

$$\lambda_{max}\, T = \text{const.} = B \qquad \text{II.2}$$

unde $B = 0{,}288 \cdot 10^{-2}$ m.K. Această relaţie exprimă legea deplasării

stabilită de Wien.

Densitatea volumică de energie a radiației din incintă, w, atinge o valoare bine determinată corespunzătoare temperaturii incintei. Ea se poate exprima sub forma :

$$w = \int \rho_\lambda \, d\lambda \qquad \text{II.3.a}$$

unde ρ_λ este densitatea spectrală de energie a radiației.

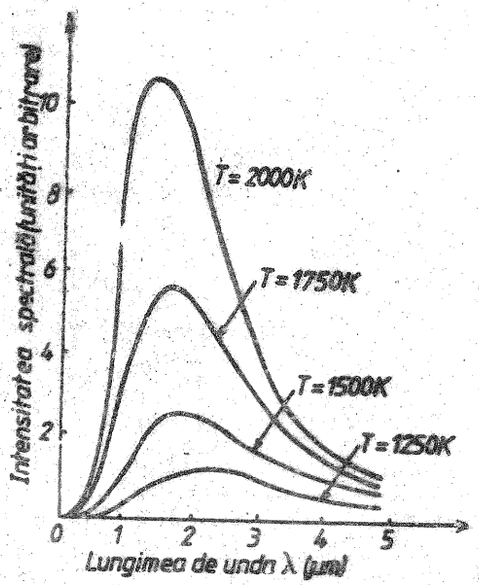


Fig.II.3

Energia radiației conținută în volumul V, pentru toate lungimile de undă este :

$$W = \int_V \int_\lambda \rho_\lambda \, d\lambda \, dV \, . \qquad \text{II.3}$$

Mărimea $\rho_\lambda \, d\lambda$ este numeric egală cu energia radiației din unitatea de volum, cu lungimea de undă cuprinsă în intervalul λ și $\lambda - d\lambda$. Aceeași energie, exprimată însă pentru intervalul de frecvențe ν și $\nu + d\nu$ corespunzător intervalului λ și $\lambda - d\lambda$, este egală cu $\rho_\nu d\nu$. De aceea, pentru a se trece de la distribuția în funcție de frecvență la distribuția în funcție de lungimea de undă, trebuie să folosim relația :

$$\rho_\nu \, d\nu = \rho_\lambda \, d\lambda$$

în care înlocuim ν și $d\nu$ prin :

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \, , \qquad |d\nu| = \frac{c}{\lambda^2} \, d\lambda \, .$$

Mărimea ρ_ν nu se poate determina direct pe cale experimentală, ea fiind definită în interiorul incintei, dar se poate calcula folosind intensitatea spectrală de radiație I_λ care caracterizează

atît radiația din incintă cît și fasciculul care părăsește incinta. La echilibru termic, densitatea spectrală de energie a radiației este o funcție de frecvență și de temperatura absolută ca și intensitatea spectrală de radiație

$$\rho_\nu = f(\nu, T) = \rho(\nu, T) \, .$$

Să găsim o relație între I_ν și ρ_ν. In acest scop observăm că puterea definită prin relația II.1 este egală cu energia conținută în interiorul unui volum cilindric, imaginar, care ar avea ca bază suprafața $dS \cos\Theta$ (adică suprafața normală la direcția de propagare obținută prin proiecția suprafeței dS) și înălțimea, numeric egală cu c-viteza luminii. Considerăm înălțimea c deoarece frontul radiației care a trecut prin suprafața respectivă s-a deplasat într-o secundă, pe o distanță numeric egală cu viteza luminii. Deci

$$\Phi_{tr} = \int_\lambda \int_\gamma \rho_\lambda \, d\lambda \, dV = \int_\nu \int_V \rho_\nu \, d\nu \cos\Theta \, d(S,c) \, . \qquad \text{II.4}$$

Din relațiile II.1 și II.4 rezultă :

$$4\pi \int_\nu \int_S I_\nu \cos\Theta \, d\nu \, dS = c \int_\nu \int_S \rho_\nu \cos\Theta \, d\nu \, dS$$

deci

$$4\pi I_\nu = c \cdot \rho_\nu \qquad \text{sau} \qquad \boxed{I_\nu = \frac{c}{4\pi} \cdot \rho_\nu} \, . \qquad \text{II.5}$$

Determinînd experimental pe I_ν, putem calcula, pe baza relației II.5, densitatea spectrală ρ_ν.

1.1.a. Procesele de emisie și absorbție
Legea lui Kirchhoff

Corpurile din interiorul incintei emit și absorb radiație, puterea absorbită sau emisă depinzînd de natura suprafeței. Capacitatea corpurilor de a emite radiație o putem caracteriza prin mărimea L_ν numită luminanță spectrală energetică și definită prin relația:

$$\Phi_{emis} = \int_{\Omega}\int_{\nu}\int_{S} L_{\nu} \cos\Theta \, d\nu \, dS \, d\Omega \quad . \qquad \text{II.6}$$

mărimea $L_{\nu} d\nu$ este numeric egală cu puterea radiaţiei nepolarizate, emisă în direcţie normală, de unitatea de suprafaţă, în unghiul solid unitate, cu frecvenţa cuprinsă în intervalul ν şi $\nu + d\nu$.

Dacă pe suprafaţa unui corp din incintă cade un flux de radiaţie, o parte din aceasta se reflectă pe suprafaţă, o altă parte este absorbită în straturile superficiale, iar restul este transmisă spre interiorul corpului. Să notăm cu $(\Phi_{\nu})_i \, d\nu$ puterea radiaţiei incidente şi cu $(\Phi_{\nu})_a \, d\nu$ puterea absorbită cînd frecvenţa radiaţiei este cuprinsă în intervalul ν şi $\nu + d\nu$. Raportul

$$\frac{(\Phi_{\nu})_a \, d\nu}{(\Phi_{\nu})_i \, d\nu} = \frac{(\Phi_{\nu})_a}{(\Phi_{\nu})_i} = A_{\nu} \qquad \text{II.7}$$

se numeşte factor spectral de absorbţie a corpului respectiv. Acest raport caracterizează corpul din punct de vedere al absorbţiei, este un număr subunitar şi depinde de frecvenţa radiaţiei.

La echilibru termodinamic, puterea radiaţiei absorbite, cu frecvenţa cuprinsă în intervalul ν şi $\nu + d\nu$, este egală cu puterea radiaţiei emise în acest interval de frecvenţă. Deci :

$$(\Phi_{\nu})_a \, d\nu = d\nu \int_S \int_{\Omega} L_{\nu} \cos\Theta \, dS \, d\Omega \quad . \qquad \text{II.8}$$

In aceleaşi condiţii, puterea radiaţiei incidente, cu frecvenţa cuprinsă în intervalul ν şi $\nu + d\nu$, este egală cu puterea radiaţiei transportată prin acea suprafaţă, în acest interval de frecvenţă

$$(\Phi_{\nu})_i \, d\nu = d\nu \int_S \int_{\Omega} I_{\nu} \cos\Theta \, dS \, d\Omega \quad . \qquad \text{II.9}$$

Din relaţiile II.7 - II.9 şi extinzînd valabilitatea lor pentru întreg domeniul de frecvenţă, obţinem

$$\int_{\nu}\int_{S}\int_{\Omega} (L_{\nu} - A_{\nu} \cdot I_{\nu}) \cos\Theta \, d\nu \, dS \, d\Omega$$

de unde rezultă

$$L_{\nu} = A_{\nu} I_{\nu} \quad , \quad \text{sau} \quad \frac{L_{\nu}}{A_{\nu}} = I(\nu, T) \quad . \qquad \text{II.10}$$

Această relaţie exprimă legea lui Kirchhoff care arată că raportul dintre luminanţa spectrală energetică şi factorul spectral de absorbţie nu depinde de natura substanţei care emite radiaţii.

1.1.b. Legile radiaţiei corpului negru

Un corp pentru care $A_{\nu} = 1$, adică absoarbe toată radiaţia care cade pe el, este numit corp negru. In realitate un astfel de corp nu există. O suprafaţă S care se comportă ca un corp negru este suprafaţa orificiului practicat într-o incintă cu pereţii absorbanţi, izolată termic de mediul înconjurător (fig.II.1.a). O radiaţie care cade pe acest orificiu şi deci pătrunde în incintă, suferă un număr mare de reflexii pe pereţii acesteia. Orificiul fiind foarte mic, probabilitatea ca această radiaţie să iasă din incintă este neglijabilă. Deoarece la fiecare act de reflexie este absorbită o parte din energia radiaţiei de către pereţi, după un număr foarte mare de reflexii, radiaţia este complet absorbită. Radiaţia din interiorul cavităţii este o radiaţie de echilibru termic corespunzător temperaturii T care are aceleaşi proprietăţi ca şi radiaţia emisă de un corp negru aflat la temperatura T.

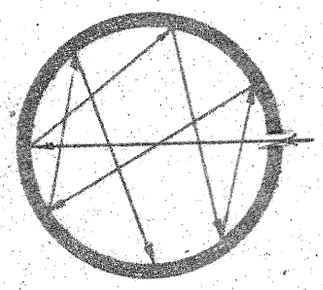


Fig.II.1.a

Pentru cazul corpului negru, pentru care $A_{\nu} = 1$, relaţia II.10 devine :

$$L_{\nu,n} = I(\nu, T)$$

deci luminanţa spectrală energetică a corpului negru este o funcţie universală de frecvenţă şi de temperatură; ea nu depinde de natura suprafeţei emiţătoare. Radiaţia provenită de la corpul negru, în aceleaşi condiţii geometrice şi la aceeaşi temperatură ca şi alte corpuri (corpuri gri), produce la bornele unui termoelement cea mai mare tensiune electromotoare. Rezultă că luminanţa spectrală energetică a corpului negru are valori mai mari decît a celorlalte corpuri.

Legea lui Stefan - Boltzmann

O primă lege a radiaţiei corpului negru a fost propusă de J.Ştefan în anul 1879 pentru a exprima rezultatele experimentale. In anul 1884, Boltzmann, folosind legile termodinamice, îi dă demonstraţia teoretică. Această lege se referă la emitanţa energetică M care reprezintă puterea radiaţiei emisă de unitatea de suprafaţă în toate direcţiile, în interiorul unghiului solid egal cu 2π :

$$\frac{(d\,\Phi)_{\Omega = 2\pi}}{dS} = M \quad .$$

Determinările experimentale arată că, în cazul corpului negru, emitanţa energetică variază cu temperatura după legea

$$M = \sigma T^4 \qquad \text{II.11}$$

numită legea lui Ştefan- Boltzmann, unde $\sigma = 5{,}67.10^{-8}\ j.m^{-2}.s^{-1}K^{-4}$ şi nu depinde de natura suprafeţei emiţătoare.

Emitanţa energetică o mai putem scrie şi sub forma :

$$M = \int_0^\infty L_\nu \, d\nu \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} \sin\theta \cos\theta \, d\theta$$

unde am folosit, pentru elementul de unghi solid, expresia $d\Omega = \sin\theta \, d\varphi d\theta$. Efectuînd integralele pentru domeniile indicate, obţinem :

$$M = \pi L \qquad \text{unde} \qquad L = \int_0^\infty L_\nu \, d\nu \qquad \text{II.12}$$

este luminanţa energetică, o altă caracteristică a radiaţiei integrale a corpului negru.

Legea de distribuţie a energiei în radiaţia corpului negru

Precizarea formei funcţiei $I_\nu = I(\nu, T)$ şi deci a funcţiei $\rho_\nu = \rho(\nu, T)$ a fost problema de bază a teoriei radiaţiei termice. Prima încercare de a studia forma acestei funcţii a făcut-o W.Wien (1893). Urmărind procesul termodinamic al comprimării radiaţiei conţinută într-o incintă izolată termic de mediul înconjurător, comprimare realizată prin micşorarea volumului incintei, a ajuns la concluzia că intensitatea spectrală de radiaţie a corpului negru se poate exprima prin relaţia :

$$I_\nu = L_{\nu,n} = C_1 \cdot \nu^3 f\left(\frac{\nu}{T}\right) . \qquad \text{II.13}$$

Legea lui Wien prezintă importanţă pentru faptul că, fiind stabilită pe baza unor considerente termodinamice, ea este absolut valabilă şi toate celelalte formule obţinute pe baza unor ipoteze speciale asupra mecanismului de radiaţie trebuie, în mod necesar, să conţină cubul frecvenţei şi funcţia $f(\frac{\nu}{T})$.

Pentru valori mici ale lui λT, Wien propune o funcţie mai explicită şi anume :

$$I_\lambda = L_{\lambda,n} = C_1 \lambda^{-5} \cdot e^{-\frac{C_2}{\lambda T}} \qquad \text{II.13.a}$$

care concordă cu distribuţia experimentală în vizibil şi ultraviolet dar nu este verificată de rezultatele experimentale în infraroşu.

In studiul teoretic al problemei radiaţiei corpului negru, un rol important l-a jucat teorema echipartiţiei energiei pe grade de libertate. Rayleigh şi Jeans au utilizat, pentru prima dată, această teoremă pentru a calcula densitatea spectrală de ener-

gie a radiaţiei dintr-o incintă închisă, cu pereţi izolaţi faţă de mediul exterior.

Radiaţia conţinută în incinta izolată, (împreună cu pereţii) la echilibru, are mai multe moduri de vibraţie proprii datorită formării undelor staţionare. Rayleigh consideră că modurile de vibraţie proprii sînt nişte oscilatori armonici liniari, ipotetici, distribuiţi în întreg volumul incintei. Aceste moduri de vibraţie pot avea orice fel de energie într-un spectru continuu dar numărul lor este limitat, determinat de volumul incintei şi de condiţia de staţionaritate. El calculează numărul de moduri de vibraţie proprii din unitatea de volum, cu frecvenţa cuprinsă în intervalul ν şi $\nu + d\nu$, şi găseşte [x] :

$$g(\nu)d\nu = \frac{8\pi}{c^3}\nu^2 d\nu \quad . \qquad \text{II.14}$$

Conform legii echipartiţiei energiei pe grade de libertate, fiecare mod de vibraţie are energia medie $\bar{\varepsilon} = kT$. Densitatea spectrală de energie a radiaţiei se determină din relaţia :

$$\rho_\nu d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \cdot kT \cdot d\nu$$

de unde

$$\rho_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \cdot kT \quad \text{şi} \quad I_\nu = L_{\nu,n} = 2c\lambda^{-4}kT \quad . \qquad \text{II.15}$$

Aceste relaţii exprimă legea lui Rayleigh-Jeans. Ea concordă cu datele experimentale pentru domeniul infraroşu al spectrului dar se deosebeşte foarte mult de rezultatele experimentale pentru frecvenţe mari cum rezultă din figura II.4. Conform datelor experimentale (fig.II.3)

$$\lim_{\nu \to \infty} \rho_\nu = \lim_{\lambda \to 0} \rho_\lambda = 0 \qquad \text{II.16}$$

---

x E.V.Spolschi - Fizica atomică, vol.I, Ediţia 1977

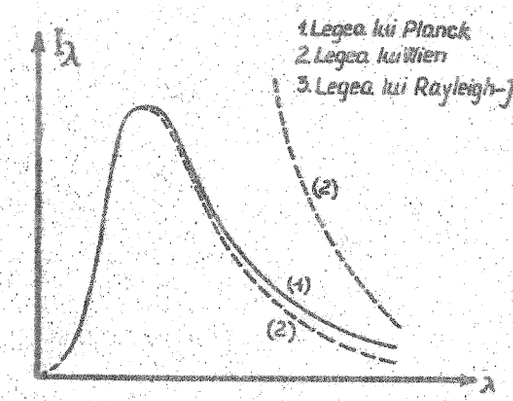


Fig.II.4

în timp ce după formula lui Rayleigh-Jeans această limită este infinit. Ar rezulta că cea mai mare parte a energiei radiaţiei termice revine porţiunii ultravioletе a spectrului cea ce nu concordă cu datele experimentale.

1.2. Teoria cuantică a radiaţiei.

Legea lui Planck. Ipoteza cuantelor.

In anul 1901, Max Planck, analizînd emisia corpului negru şi legile stabilite anterior (Wien şi Rayleigh-Jeans), ajunge la concluzia că ipoteza continuităţii energiei modurilor de vibraţie proprii ($\bar{\varepsilon} = kT$) este inaplicabilă. El propune mai întîi o formulă empirică pentru intensitatea spectrală a radiaţiei

$$I_\lambda = L_{\lambda,n} = c_1 \lambda^{-5} \frac{1}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1} \qquad \text{II.17}$$

şi apoi o demonstrează folosind o ipoteză în contradicţie radicală cu concepţiile fizicii clasice. El admite că energia unui mod de vibraţie (oscilator) este un multiplu întreg al unei valori date (cuantă de energie)

$$\varepsilon_i = i\varepsilon_0 \qquad \text{II.18}$$

unde $i = 0,1,2,\ldots$ iar suprapunerea tuturor modurilor de vibraţie

dă o radiaţie cu o distribuţie continuă de energie.

Notăm cu n_i numărul modurilor de vibraţie din incintă, fiecare mod avînd energia $\varepsilon_i = i\,\varepsilon_0$. Energia medie a unui mod de vibraţie este,

$$\bar{\varepsilon} = \frac{W}{n} \qquad \text{II.19}$$

unde n reprezintă numărul total de moduri de vibraţie din incintă

$$n = \sum_{i=0}^{\infty} n_i = \sum_{i=0}^{\infty} n_0\, e^{-\frac{i\varepsilon_0}{kT}} \qquad \text{II.19.a}$$

iar W este energia totală a acestor moduri de vibraţie

$$W = \sum_{i=0}^{\infty} n_i\, i\varepsilon_0 = \sum_{i=0}^{\infty} \varepsilon_0\, n_0\, i\, e^{-\frac{i\varepsilon_0}{kT}} . \qquad \text{II.19.b}$$

Din relaţiile II.19 se obţine :

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} n_0 \varepsilon_0\, i\, e^{-\frac{i\varepsilon_0}{kT}}}{\sum_{i=0}^{\infty} n_0\, e^{-\frac{i\varepsilon_0}{kT}}} = \frac{\varepsilon_0}{e^{\frac{\varepsilon_0}{kT}} - 1} . \qquad \text{II.20}$$

Densitatea spectrală de energie a radiaţiei va fi

$$\rho_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \cdot \bar{\varepsilon} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \cdot \frac{\varepsilon_0}{e^{\frac{\varepsilon_0}{kT}} - 1} . \qquad \text{II.20.a}$$

Pentru ca această funcţie de distribuţie să fie în acord cu experienţa, trebuie ca ε_0 să fie o funcţie crescătoare de ν . Planck foloseşte expresia

$$\varepsilon_0 = h\nu \qquad \text{II.20.b}$$

unde $h = 6{,}62.10^{-34}$ j.s este o constantă universală numită constanta lui Planck. Energia unui mod de vibraţie este $h\nu$ (cuantă de energie) iar energia medie este

$$\bar{\varepsilon} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} .$$

Densitatea spectrală de energie a radiaţiei şi intensitatea spectrală de radiaţie devin

$$\rho_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \cdot \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \qquad \text{II.21}$$

şi

$$I_\nu = I_{\nu,n} = \frac{2\nu^2}{c^2} \cdot \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} . \qquad \text{II.21.a}$$

1.2.a. Comportarea asimptotică a legii lui Planck

Dacă frecvenţa radiaţiei este destul de mică încît cuanta de energie să fie foarte mică în raport cu energia termică kT,

$$\frac{h\nu}{kT} \ll 1$$

se poate desvolta exponenţiala în serie

$$e^{\frac{h\nu}{kT}} \simeq 1 + \frac{h\nu}{kT} + \ldots$$

şi se reţin doar primii doi termeni. Ca urmare relaţia II.21 devine:

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT$$

deci se regăseşte legea Rayleigh-Jeans. Pentru temperatura mediului ambiant ($T = 300^{\circ}k$), $kT = 4.10^{-21}$ j. Rezultă că legea lui Rayleigh şi Jeans nu este valabilă decît în domeniul frecvenţelor mici

$$\nu \ll \frac{4 \cdot 10^{-21} \text{ j}}{h} \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}.$$

Dacă, din contra,

$$\frac{h\nu}{kT} \gg 1$$

relaţia II.21 devine :

$$\rho(\nu,T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} h\nu \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}}$$

şi se regăseşte legea termodinamică a lui Wien.

Pornind tot de la legea lui Planck, găsim expresiile constantelor σ din legea Stefan-Boltzmann şi a constantei B din legea de deplasare a lui Wien. De exemplu, emitanţa energetică o putem scrie sub forma :

$$M = \int_{\Omega}\int_{0}^{\infty} L_{\nu,n}\, d\nu \cos\theta\, d\Omega$$

sau

$$M = \int_{0}^{2\pi} d\varphi \int_{0}^{\infty} L_{\nu,n}\, d\nu \int_{0}^{\pi/2} \sin\theta \cos\theta\, d\theta$$

unde am înlocuit $d\Omega = \sin\theta\, d\theta\, d\varphi$. Efectuînd cele trei integrale, se obţine :

$$M = \pi \int_{0}^{\infty} L_{\nu,n}\, d\nu = \frac{2\pi^5 k^4}{15 h^3 c^2} \cdot T^4 = \sigma \cdot T^4$$

unde

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15 h^3 c^2} = 5{,}67 \cdot 10^{-8} \text{ j} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \text{ k}^{-4}.$$

1.2.b. Teoria lui Planck şi căldura specifică a solidelor

A.Einstein demonstrează importanţa ipotezei lui Planck extinzînd domeniul său de aplicaţii la explicarea efectului fotoelectric (1905) şi la rezolvarea unor probleme legate de căldurile

specifice ale solidelor.

Experienţa arată că valoarea căldurii specifice a solidelor descreşte cu temperatura şi tinde spre zero cînd temperatura T tinde spre 0 K. Această problemă nu poate fi explicată de teoria clasică. Pentru rezolvarea ei Einstein propune să se introducă şi la oscilatorii atomici din cristale cuantificarea energiei. In acest caz energia medie a unui astfel de oscilator va fi :

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3\, h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

în loc de 3 kT. Energia unui atom-gram dintr-un cristal este egală cu :

$$N_A \cdot \bar{\varepsilon} = \frac{3\, h\nu N_A}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

iar căldura molară

$$C_v = \frac{\partial(N_A\bar{\varepsilon})}{\partial T} = 3 \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2} \qquad \text{II.22}$$

Aceasta este formula lui Einstein. Ea permite interpretarea rezultatelor experimentale obţinute pentru variaţia căldurii molare a solidelor cu temperatura T,

$$C_v \longrightarrow 3R\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}} \longrightarrow 0 \quad \text{cînd} \quad T \longrightarrow 0$$

şi

$$C_v \longrightarrow 3R \qquad \text{cînd} \quad T \longrightarrow \infty .$$

Concordanţa cu datele experimentale dovedeşte că teoria cuantelor, propusă de Planck pentru oscilatorii radiaţiei electromagnetice, poate fi generalizată şi la alţi oscilatori. In formula lui Einstein ν este frecvenţa de vibraţie a atomilor în solid şi se mai numeşte frecvenţa caracteristică a solidului.

2. Efectul fotoelectric extern

2.1. Experienţe. Legi

Efectul fotoelectric a fost descoperit de Hertz în anul 1888 şi constă în eliberarea de electroni de către o substanţă iradiată cu lumină. Natura particulelor emise s-a determinat cu ajutorul unor experienţe de tip Millikan, efectuate de A.F.Ioffe cu pulbere microscopică a unui metal, plasată între plăcile unui condensator plan şi iradiată cu lumină ultravioletă, precum şi cu ajutorul experienţelor de deviaţie în cîmpuri electrice şi magnetice. Lenard, folosind astfel de experienţe, determină valoarea raportului $\frac{e}{m}$ a particulelor emise şi găseşte o valoare comparabilă cu aceea obţinută pentru particulele din razele catodice, deci pentru electroni. In figura II.5 prezentăm schiţa de principiu a experienţei realizată de Lenard.

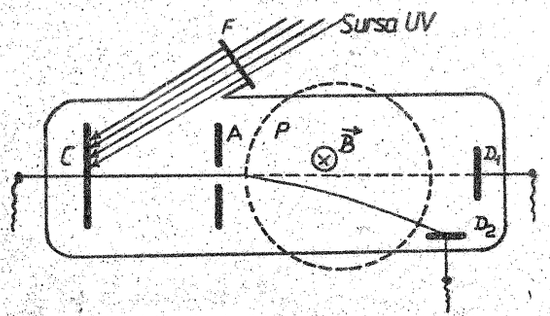


Fig.II.5

Prin fereastra F se iradiază catodul C cu lumină ultravioletă obţinută, de exemplu, cu o lampă cu descărcare în vapori de mercur. Fotoelectronii sînt acceleraţi către anodul A prevăzut cu o deschidere şi ajung în spaţiul P unde există un cîmp magnetic omogen de inducţie $\vec{B}$ dat de o pereche de bobine Helmholtz. In cîmp, electronii descriu un arc de cerc şi pentru o anumită valoare a inducţiei B, ajung pe electrodul D_2. In absenţa cîmpului, electronii ajung pe electrodul D_1. Cunoscînd potenţialul accelerator şi inducţia B, se poate calcula e/m. Raza arcului de cerc descris de electroni

pentru a ajunge la electrodul D_2 este o constantă a aparatului.

Legile efectului fotoelectric au fost stabilite experimental. In figura II.6 se prezintă schema instalaţiei utilizate pentru verificarea acestor legi.

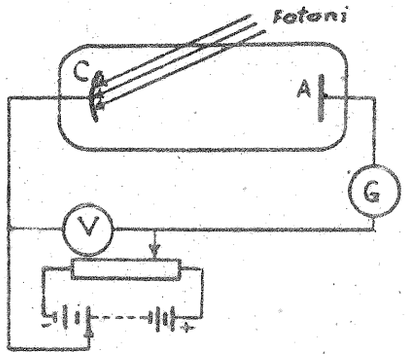


Fig.II.6

Un fascicul de lumină, din domeniul vizibil sau ultraviolet, cade pe o lamă confecţionată dintr-un metal cu coeficient de emisie secundară mare (metal alcalin) care constituie catodul unei celule fotoelectrice. Intre catodul C şi anodul A se aplică o diferenţă de potenţial, care poate fi variată cu un sistem potenţiometric. Electronii care părăsesc catodul sînt atraşi de anod şi închid circuitul. Curentul electric care trece prin circuit este măsurat cu un galvanometru. Din experienţă rezultă următoarele:

1. Intre începutul iradierii şi emisia electronilor nu există o întîrziere perceptibilă. Măsurători foarte precise au arătat că această întîrziere este mai mică decît 10^{-9} s. Se poate aprecia deci că efectul fotoelectric este practic instantaneu.

2. Variind diferenţa de potenţial (acceleratoare) dintre electrozi, pentru un flux constant de lumină monocromatică, curentul electric creşte cu creşterea diferenţei de potenţial, ajungînd la saturaţie (fig.II.7). Curentul de saturaţie corespunde condiţiilor în care numărul de electroni care ajung la anod rămîne constant.

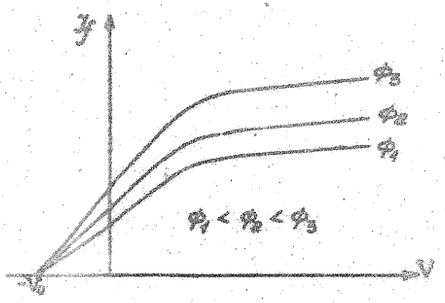


Fig.II.7

Familia de curbe indicată în figura II.7 arată că intensitatea curentului de saturație, pentru o frecvență dată, este proporțională cu fluxul luminos.

3. Experiența arată că, chiar în condițiile în care între anod și catod nu este aplicată o diferență de potențial accelera-

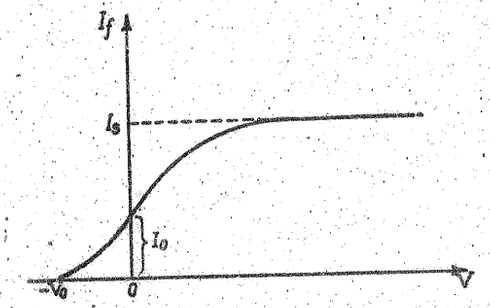


Fig.II.7.a

toare, galvanometrul indică prezența unui curent fotoelectric pe care-l numim curent de zero (I_0 - fig.II.7.a). Acest curent se explică prin aceea că există electroni care posedă, în momentul emisiei, o energie cinetică suficient de mare încît reușesc să ajungă la anod. Aplicînd un potențial de frînare (potențial negativ al anodului față de catod) fotocurentul scade lent spre zero. Diferența de potențial ($-V_0$) care anulează curentul, pentru o frecvență dată (potențial de stopare), este independentă de intensitatea luminii excitatoare.

Scăderea lentă a fotocurentului spre zero, cînd se aplică o tensiune de frînare, crescătoare în valoare absolută, arată că viteza electronilor eliberați din catod este diferită chiar dacă catodul este iradiat cu lumină monocromatică. Această distribuție a vitezei electronilor se explică, în cea mai mare parte, prin aceea că nu toți electronii sînt extrași de la aceiași adîncime din metal. Cei care sînt scoși de pe straturi mai profunde, pierd mai multă energie pînă ajung la suprafața metalului și astfel sînt emiși cu viteze mai mici.

Viteza maximă a electronilor eliberați de lumină este legată de potențialul de stopare ($- V_0$) prin relația :

$$\frac{1}{2} m_0 v_{max}^2 = e V_0 . \qquad \text{II.23}$$

Rezultă că mărimea potențialului de stopare, măsurat experimental, ne permite să calculăm energia cinetică maximă a fotoelectronilor.

4. Dacă se ține constantă intensitatea radiației excitatoare și se variază lungimea de undă, se găsește că la fiecare valoare a lui λ corespunde un potențial V_0 care anulează curentul electronic (fig.II.8). Variația potențialului V_0 în funcție de frecvența ν este liniară.

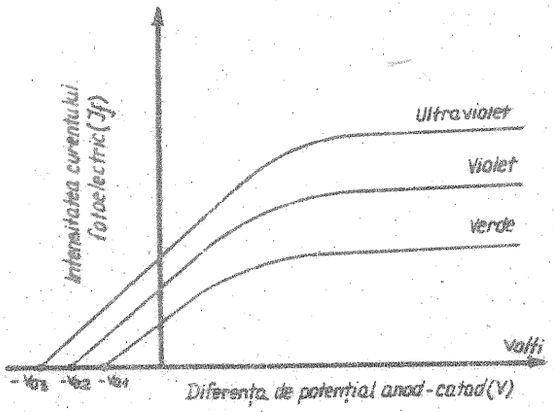


Fig.II.8

5. Experiența arată că pentru un catod dat există o anumită frecvență (ν_0) a luminii excitatoare de la care începe emisia fotoelectrică. Ea poartă denumirea de prag fotoelectric. În figura II.9 se prezintă variația potențialului de stopare în funcție de frecvența ν a luminii pentru catozi confecționați din diferite metale. Se obține o familie de drepte paralele care taie axa abscizelor pentru ν_{0i},

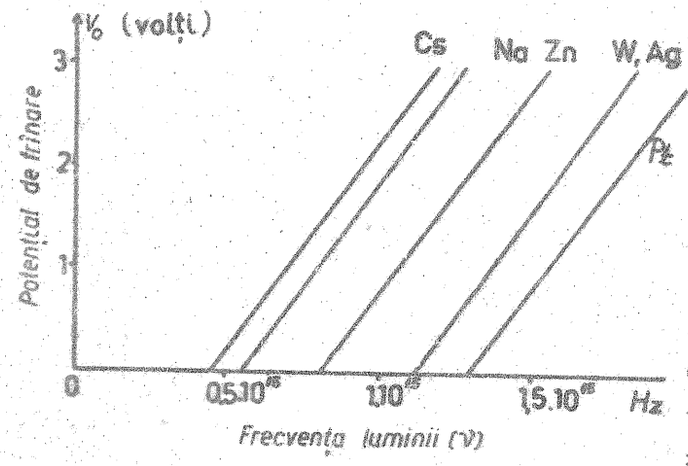


Fig.II.9

$$V_{0i} = A(\nu_i - \nu_{0i}) \qquad \text{II.24}$$

înțelegînd prin ν_{0i} frecvența de prag corespunzătoare diferiților catozi.

2.2. Ecuaţia lui Einstein. Ipoteza cuantelor de lumină. Fotonul

Încercarea de a explica legile efectului fotoelectric cu ajutorul teoriei ondulatorii a luminii, n-a dat rezultate. Astfel, dacă am admite că energia cinetică comunicată electronului este determinată de cîmpul electric al undei, ar trebui să existe o relaţie de dependenţă între energia cinetică a electronului extras şi fluxul radiaţiilor incidente deoarece pătratul amplitudinii undelor electromagnetice determină valoarea acestui flux. Această dependenţă este însă infirmată de legile experimentale ale efectului fotoelectric.

Pornind de la punctul de vedere ondulatoriu asupra luminii, nu se poate explica nici existenţa pragului fotoelectric. Din acest punct de vedere efectul fotoelectric ar trebui să se producă pentru orice frecvenţă a radiaţiei incidente dacă intensitatea undei este suficient de mare, ceea ce nu concordă cu experienţa.

In sfîrşit, din punct de vedere al teoriei ondulatorii, între momentul iradierii şi momentul emisiei fotoelectronilor ar trebui să existe un interval de timp care depinde de intensitatea radiaţiei incidente, timp în care electronul să acumuleze energia necesară pentru a fi scos din metal. Experienţa arată însă că efectul fotoelectric este practic instantaneu.

A.Einstein (1905) dă o interpretare riguroasă legilor efectului fotoelectric admiţînd că lumina monocromatică este constituită din corpusculi pe care îi numeşte fotoni sau cuante de lumină . El asociază unui foton o energie $\varepsilon = h\nu$ şi un impuls $p = \frac{\varepsilon}{c}$ a cărui direcţie coincide cu direcţia de propagare a luminii. Introducem vectorul de undă $\vec{k}$ care are componentele :

$$k_x = \frac{2\pi}{\lambda}\cos\alpha \quad ; \quad k_y = \frac{2\pi}{\lambda}\cos\beta \quad ; \quad k_z = \frac{2\pi}{\lambda}\cos\gamma$$

unde λ este lungimea de undă a undei asociată fotonului iar $\cos\alpha$, $\cos\beta$ şi $\cos\gamma$ determină direcţia normalei la unda luminoasă. Impulsul fotonului se scrie sub forma vectorială :

$$\vec{p} = \hbar\vec{k}. \qquad \text{II.25}$$

Această relaţie leagă impulsul $\vec{p}$ al cuantei de lumină, de lungimea de undă a undei plane, monocromatice, a cărei direcţie de propagare este determinată de vectorul $\vec{k}$.

Fotonii pătrund în metal şi interacţionează cu electronii cedînd acestora întreaga energie. O parte din energia primită se consumă pentru scoaterea electronului din metal iar restul este reţinută de fotoelectron sub formă de energie cinetică.

Avînd în vedere energia mică a fotonilor din domeniul ultraviolet ($h\nu \simeq 3 - 6$ eV) şi vizibil ($h\nu \simeq 1{,}7 - 3$ eV), fotoelectronii emişi vor proveni din electronii "colectivi" (slab legaţi) existenţi în metale. Definim în acest caz de efectul fotoelectric extern. Scoaterea acestor electroni din metal necesită o anumită energie, mai mică sau mai mare, în funcţie de adîncimea de la care este scos electronul. Pentru electronii scoşi chiar de la suprafaţa metalului, energia consumată este minimă şi se numeşte energie sau lucru de extracţie (W_e).

Admiţînd structura fotonică a luminii, Einstein arată că energia cinetică cu care electronul iese din metal, trebuie să satisfacă relaţia :

$$eV_0 = \frac{m_0 v_{max}^2}{2} = h\nu - W_e \qquad \text{II.26.a}$$

numită ecuaţia lui Einstein. Dacă se ţine seama de II.23, ea se scrie sub forma :

$$h\nu = W_e + e V_0 \qquad \text{II.26}$$

După cum s-a amintit, experienţa arată că efectul fotoelectric are loc numai dacă fotonii incidenţi au o energie mai mare decît o anumită valoare corespunzătoare frecvenţei de prag. În cazul cînd energia fotonilor preluată de electroni, se consumă integral pentru extragerea electronilor de la suprafaţa metalului, energia cinetică este zero iar relaţia II.26 devine :

$$h\nu_o = W_e \qquad \text{II.27}$$

Ecuaţia lui Einstein se mai poate scrie sub forma :

$$e V_o = h(\nu - \nu_o) \qquad \text{II.28}$$

Comparînd relaţia II.24 stabilită experimental, cu ecuaţia lui Einstein (II.28), constatăm că A, panta dreptelor din figura II.8, este egală cu h/e.

Lucrul de extracţie al metalelor este de cîţiva electronvolţi şi este mult influenţat de starea suprafeţei metalului. Dăm mai jos valoarea lucrului de extracţie pentru cîteva metale.

Tabelul II.1

Elementul	Cs	K	Na	Li	W	Ni	Pt
W_e(eV)	1,89	2,15	2,27	2,39	4,5	4,82	5,29

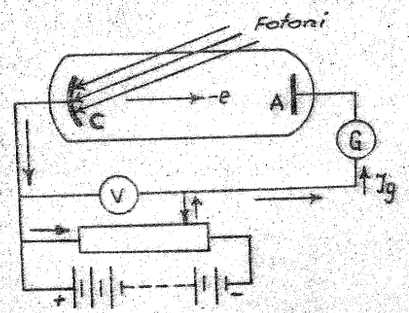


Fig.II.10

Efectul fotoelectric furnizează o metodă precisă pentru determinarea constantei lui Planck, metoda cîmpului întîrzietor. În acest scop se realizează montajul din fig.II.10 în care diferenţa de potenţial anod-catod este negativă

($V_A - V_K = -V$) deci cîmpul electric este întîrzietor pentru electronii emişi prin iradiere cu lumină monocromatică de frecvenţă ν. Iradiind, succesiv, fotocatodul cu lumină monocromatică de frecvenţă ν_1, se obţin anumite valori pentru potenţialul întrîzietor, V_{oi}, care anulează curentul fotoelectric. Perechile de valori (ν_1, V_{o1}), (ν_2, V_{o2})... (ν_i, V_{ci}) satisfac la cîte o relaţie de forma

$$e V_{oi} = h\nu_i - h\nu_o .$$

Reprezentăm grafic dreapa $V_{oi} = f(\nu_i)$ şi din panta acestei drepte, calculăm constanta lui Planck

$$h = e\,\frac{V_{oi} - V_{ok}}{\nu_i - \nu_k} = \frac{e}{c}\,\frac{V_{oi} - V_{ok}}{\frac{1}{\lambda_i} - \frac{1}{\lambda_k}}$$

precum şi lucrul de extracţie

$$W_e = h\nu_i - e V_{oi} .$$

Dacă se determină, experimental, lucrul de extracţie (W_e) se poate calcula lungimea de undă a pragului fotoelectric (λ_o)

$$W_e = h\nu_o = \frac{hc}{\lambda_o} \longrightarrow \lambda_o = \frac{hc}{W_e} .$$

Se găseşte că, pentru metalele alcaline, λ_o este situat în vizibil, pe cînd la alte metale pragul fotoelectric este situat în ultraviolet. Dăm mai jos lungimea de undă λ_o corespunzătoare cîtorva metale :

Tabelul II.2

Metalul	Cs	K	Na	Li	W	Ni	Pt
λ_o(nm)	656,0	576,7	546,2	525,4	275,5	257,5	234,4

Menţionăm că λ_o depinde de mulţi factori. Cei mai mici

impurităţi sau gaze absorbite de o suprafaţă metalică schimbă valoarea pragului fotoelectric. O influenţă asupra lui λ_0 are şi grosimea păturii metalice precum şi suportul pe care este depusă pătura dacă aceasta este subţire.

Aşa cum s-a amintit, potenţialul de frînare V_0 serveşte ca măsură pentru energia fotoelectronilor. Se impune deci să se determine cu o precizie cît mai bună. Diferenţa de potenţial de contact deplasează caracteristica experimentală curent-tensiune mărind sau micşorînd potenţialul V_0, determinat experimental, în raport cu cel real. Dacă potenţialul de contact V_k frînează electronii, potenţialul V_0 măsurat va fi mai mic de cît cel real, corespunzător energiei cinetice preluată de electron de la fotonul incident (fig.II.11). In acest caz, pentru o anumită radiaţie incidentă vom avea

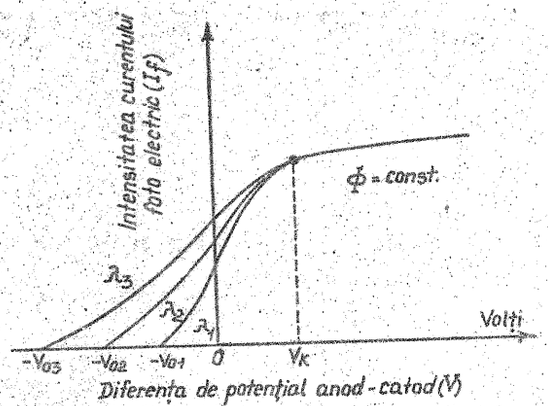


Fig.II.11

$$V_{0,r} = V_{0,m} + V_k$$

unde $V_{0,r}$ este potenţialul real, $V_{0,m}$ - potenţialul măsurat iar V_k - potenţialul de contact. Trasînd caracteristica curent-tensiune pentru diferite lungimi de undă, curbele normalizate obţinute se separă pentru un anumit potenţial care este chiar potenţialul de contact.

Dacă, din contra, potenţialul de contact este accelerator pentru electroni, curba este deplasată astfel încît măsurăm un potenţial mai mare decît cel real (fig.II.12) deci

$$V_{0,r} = V_{0,m} - V_k .$$

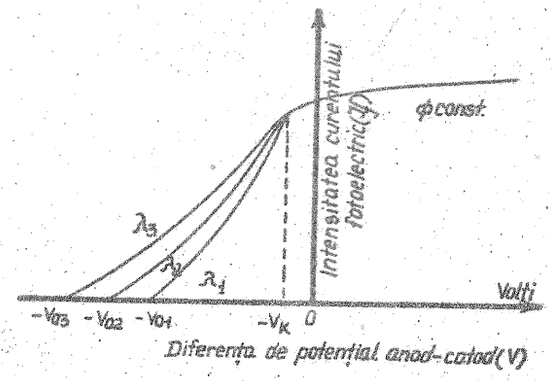


Fig.II.12

Experienţa arată că diferenţa de potenţial de contact între două metale este diferenţa între potenţialele de extracţie ale celor două metale. Potenţialul de frînare se determină cu o precizie foarte bună folosind celule fotoelectrice cu electrozi sferici.

3. Radiaţia X. Fenomene şi experienţe care confirmă concepţia corpuscular-fotonică

3.1. Producerea radiaţiei X

Radiaţia X a fost descoperită spre sfîrşitul anului 1895 de către fizicianul german W.Röntgen. Ea este de natură electromagnetică, ca şi radiaţia din spectrul optic, dar lungimile de undă din spectru sînt cuprinse, cu aproximaţie, între limitele 0,01 nm şi 10 nm.

Pentru obţinerea radiaţiei X se utilizează tuburi cu vid înalt (fig.II.13). Acestea au fost imaginate de Coolidge în jurul anului 1914 şi conţin următoarele elemente. Intr-un tub în care se găseşte un vid înalt ($\simeq 10^{-5}$ torr), sînt fixaţi un filament de wolfram şi un anod (anticatod) care, în general, este confecţionat din metale greu fuzibile. Partea anodului din faţa filamentului este înclinată cu un unghi de 45^0 faţă de direcţia anod-filament.

Anodul este fixat într-o montură de cupru prin care circulă apă pentru răcire. Deoarece presiunea în tub este foarte scăzută, între cei doi electrozi se pot aplica diferenţe de potenţial acceleratoare de zeci sau sute de kilovolţi.

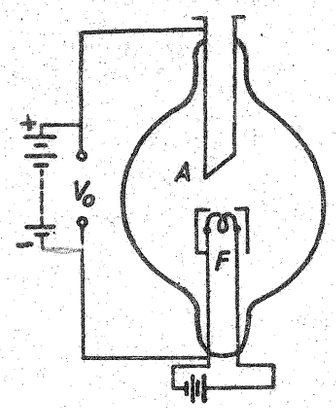


Fig.II.13

Filamentul, adus la incandescenţă, emite electroni. Sub acţiunea cîmpului electric accelerator, dat de diferenţa de potenţial V_0 aplicată între anod şi catod, ei sînt accelerati către anod (anticatod). In urma interacţiunii electronilor (radiaţie catodică) cu atomii anticatodului, se produce radiaţia X. Energia acestei radiaţii provine din energia electronilor catodici iar aceasta din urmă este cu atît mai mare cu cît diferenţa de potenţial acceleratoare este mai mare. Tuburile cu catod incandescent la care se pot aplica tensiuni acceleratoare de zeci şi sute de kilo - volţi, permit producerea radiaţiei X dure.

Pentru obţinerea radiaţiei X foarte dure, se folosesc fascicule de electroni accelerati cu instalaţii de tip betatron care bombardează ţinte metalice.

3.2. Distribuţia spectrală a radiaţiei X

Studiul distribuţiei spectrale a radiaţiei X necesită spectrografe speciale care folosesc drept reţea de difracţie, reţelele cristaline. Distanţele între diferite plane reticulare ale reţelelor cristaline sînt de ordinul de mărime a lungimilor de undă caracteristice domeniului röntgen fapt care permite utilizarea lor

în scopul amintit.

3.2.a. Difracţia radiaţiei X

Trimiţînd un fascicul îngust de radiaţii X pe un cristal, aceasta se reflectă selectiv, adică se reflectă numai în anumite condiţii. Acest fenomen poate fi pus în evidenţă cu ajutorul unui detector care înregistrează fotoni individuali sau cu ajutorul unui film fotografic aşezat în calea fasciculului reflectat

Reflexia selectivă a radiaţiei X într-un cristal are loc numai după anumite unghiuri care depind de structura cristalină şi de lungimea de undă a radiaţiei. Datele experimentale verifică condiţia

$$2\,d \sin\Theta = n\lambda \qquad \text{II.29}$$

unde s-a notat cu d distanţa între planele reticulare pe care se produce reflexia, cu Θ unghiul de tangenţă (unghiul făcut de fasciculul de radiaţii X cu planele reticulare), cu λ lungimea de undă a radiaţiei incidente iar n este ordinul de difracţie.

Fenomenul de reflexie selectivă pune în evidenţă existenţa unei anumite configuraţii pe care o prezintă atomii şi care se poate determina pe această cale. In urma interacţiunii cu atomii ordonaţi ai cristalului, fotonii incidenţi suferă o împrăştiere; unii din ei care au o anumită lungime de undă îşi schimbă direcţia de mişcare conform legilor reflexiei.

Posibilitatea obţinerii fenomenului de reflexie selectivă a radiaţiei X în cristale a fost indicată pentru prima dată de Max von Laue iar Friederich şi Knipping, pe baza acestor indicaţii, au obţinut experimental, în anul 1912, acest fenomen. Reflexia selectivă a fost interpretată de M.von Laue şi de W.L.Bragg ca fiind o difracţie a radiaţiei X pe atomii reţelei cristaline.

W.L.Bragg a dat o explicaţie simplă şi intuitivă difracţiei radiaţiei X pe cristale. El presupune că radiaţia incidentă

este reflectată selectiv pe diferite plane reticulare din cristal, astfel încît fiecare plan reflectă numai o fracţiune foarte mică din radiaţia incidentă.

Să considerăm mai întîi ansamblul fasciculelor reflectate selectiv de atomii planului P_1 (fig.II.14). Considerăm deci un fascicul incident S_1, S_1', S_1'', ... Fasciculul reflectat R_1, R_1', R'',... este situat în planul de incidenţă şi face cu planul P_1 acelaş unghi θ pe care-l face fasciculul incident. Dacă se trasează cele două plane de undă $\sum_1$ şi $\sum_1'$ care corespund fasciculului incident şi respectiv reflectat, se verifică foarte uşor că drumurile parcurse între cele două plane sînt aceleaşi pentru toate fasciculele considerate. Deci într-un plan de undă oarecare $\sum_1'$ normal la fasciculul R_1, R_1', R_1'', ..., toate undele elementare furnizate de punctele din planul P_1 sînt în fază. Acelaşi lucru este valabil şi pentru undele furnizate de punctele situate în planul P_2.

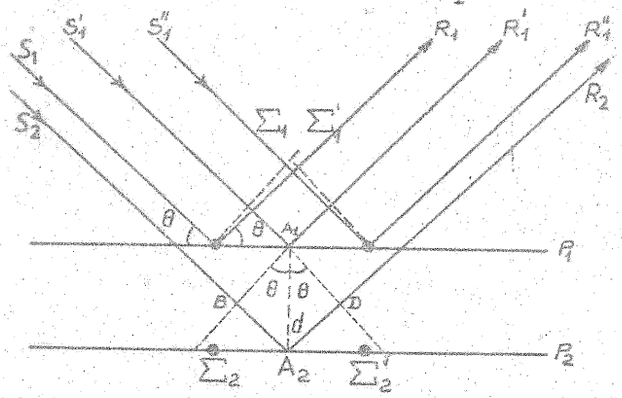


Fig.II.14

Să calculăm diferenţa de drum între două raze care corespund la două puncte A_1 şi A_2 situate în planele P_1 şi respectiv P_2. Dacă ducem planele $\sum_2$ şi $\sum_2'$ perpendiculare la razele incidente şi respectiv reflectate, observăm că diferenţa de drum între razele $S_1'A_1R_1'$ şi $S_2A_2R_2$ este

$$\Delta = B A_2 + A_2 D = 2 d \sin \theta$$

unde s-a notat cu d distanţa între planele reticulare. Pentru ca undele elementare să fie în fază, trebuie ca diferenţa de drum să fie un număr întreg de lungimi de undă. Dacă diferenţa de drum nu respectă această condiţie, fasciculele reflectate de cele două plane sînt în opoziţie de fază. Ca urmare nu există fascicul reflectat.

Deci un fascicul de radiaţie X care cade pe un cristal, se reflectă după legile obişnuite ale reflexiei, numai dacă lungimea de undă λ a radiaţiei şi unghiul pe care-l formează cu planul reticular, satisfac relaţia lui Bragg

$$2 d \sin \theta = n\lambda$$

n fiind un număr întreg oarecare. Legea lui Bragg este o consecinţă a periodicităţii reţelei spaţiale. Aranjamentul sau baza de atomi asociată cu fiecare nod, determină intensitatea relativă a diferitelor ordine n ale difracţiei pentru o familie dată de plane paralele.

Intre reflexia radiaţiei X pe cristale şi a radiaţiei luminoase există o mare deosebire. Radiaţia luminoasă are o lungime de undă mare în raport cu distanţa între elementele cristaline şi ca urmare cristalul se comportă, faţă de aceasta, ca şi cum ar fi un mediu continuu; reflexia are loc totdeauna pe suprafaţa cristalului. Lungimea de undă a radiaţiei X este comparabilă cu distanţa dintre atomii reţelei; căzînd pe cristal ea pătrunde şi în profunzimea acestuia. In acest caz se observă o radiaţia "reflectată" numai dacă undele reflectate în interiorul cristalului şi cele care sînt reflectate la suprafaţă dau, prin interferenţă, un maxim de intensitate.

In afară de aceasta, direcţia radiaţiei luminoase reflectată la suprafaţa cristalului nu depinde decît de orientarea acestuia, în timp ce direcţia radiaţiei X, reflectată în interiorul

cristalului, depinde numai de orientarea planelor reticulare; ea nu depinde de orientarea suprafeţei cristalului. Cum în cristale există mai multe moduri de grupare a atomilor în planele reticulare, rezultă că sînt posibile mai multe direcţii de reflexie. Dacă avem, de exemplu, o repartiţie a atomilor de tipul celei ilustrate în figura II.15, atunci radiaţia incidentă monocromatică poate fi reflectată pe mai multe familii de plane indicate pe figură cu ajutorul indicilor Miller. Reţeaua prezentată în figură este o reţea cristalină cubică simplă.

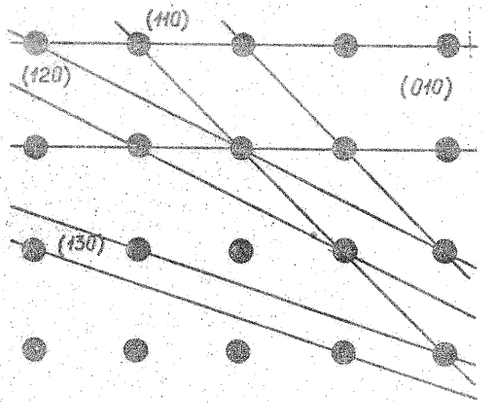


Fig.II.15

Studiul radiaţiei reflectate pe diferite familii de plane permite să se determine, pe cale experimentală, orientarea acestor familii de plane şi apoi să se deducă structura cristalului.

3.2.b. Spectrografe pentru radiaţia X

Distribuţia energetică a radiaţiei X emisă de un tub röntgen se analizează cu ajutorul spectrografelor pentru radiaţia X. In principiu, un astfel de spectrograf conţine o sursă de radiaţie X (tub röntgen), un cristal în care are loc reflexia selectivă şi un dispozitiv de înregistrare care poate fi un film röntgen, o cameră de ionizare sau un alt detector cuplat cu un inscriptor. Prezentăm mai jos cîteva tipuri de spectrografe folosite curent fie în analiza structurală a cristalelor, fie în studiul spectrelor röntgen.

Spectrograf cu cristal rotitor

Spectrograful cu cristal rotitor constă în următoarele: un fascicul de radiaţie X, dat de un tub röntgen, este colimat şi trimis pe cristalul C, plasat pe o tijă ce se poate roti în jurul unui axa vertical (fig.II.16). Cu ajutorul unui filtru absorbant, corespunzător, se obţine un fascicul monocromatic de lungime de undă λ . Rotind cristalul, se găseşte un unghi θ pentru care este satisfăcută legea lui Bragg

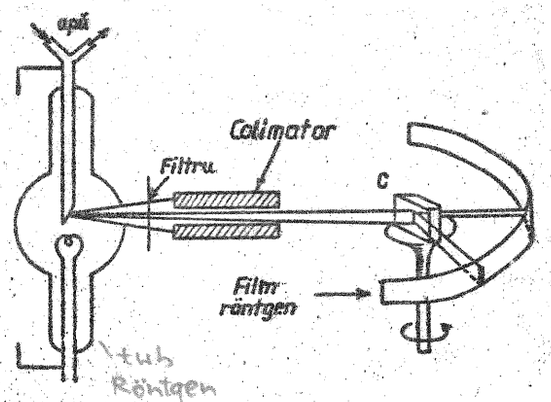


Fig.II.16

$$2 d \sin \theta = n\lambda \cdot$$

Radiaţia reflectată selectiv cade pe filmul röntgen, aşezat pe un suport cilindric, coaxial cu tija pe care este fixat cristalul, determinînd o linie spectrală (colimatorul este prevăzut cu o fantă îngustă, dreptunghiulară).

Dacă radiaţia care cade pe cristal conţine cîteva lungimi de undă $\lambda_1, \lambda_2, \ldots \lambda_i$, atunci fiecare lungime de undă va fi reflectată sub un unghi θ_i, caracteristic pentru ea, unghi care satisface legea lui Bragg. In acest caz, spectrul constă dintr-un ansamblu de linii care se repetă succesiv datorită reflexiilor de diferite ordine. Pentru caînnegrirea filmului să fie măsurabilă, familiile de plane cristaline se trec de un număr mare de ori prin poziţiile de reflexie.

Metoda Debye - Scherrer

Cea mai folosită metodă în analiza structurii corpurilor solide cu radiaţii X este metoda Debye - Scherrer, numită şi metoda pulberilor cristaline. In această metodă cristalul este înlocuit cu pulberi cristaline cît mai fine, presate sub forma unui mic cilindru. Intr-o astfel de probă, singurele mărimi care caracterizează policristalul din punct de vedere al geometriei reţelei, sînt distanţele reticulare $d_{hk\ell}$ ale familiilor de plane. Rezultă că imaginile obţinute cu metoda pulberilor cristaline vor permite determinarea acestor distanţe.

Prin natura lui, policristalul asigură tuturor familiilor de plane reticulare valoarea corespunzătoare a unghiului $\Theta_{hk\ell}$ care determină orientarea lor faţă de direcţia fasciculului incident. De aceea, legea lui Bragg va fi satisfăcută simultan pentru toate reflexiile posibile dacă lungimea de undă λ are o anumită valoare, deci dacă se foloseşte o radiaţie monocromatică.

Dispozitivul de difracţie a radiaţiei X prin metoda pulberilor cristaline (fig.II.17) conţine tubul röntgen, colimatorul cu ajutorul căruia se obţine un fascicul paralel de radiaţie X, policristalul P şi filmul care este aşezat pe un suport cilindric coaxial cu policristalul. Pentru ca fasciculul

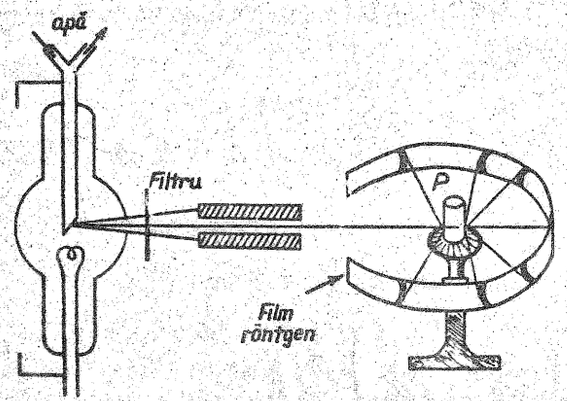


Fig.II.17

care trece prin policristal, nedifractat să părăsească camera, aceasta este prevăzută cu un orificiu diametral opus cu colimetorul de intrare.

Imaginea înregistrată pe film constă din perechi de arce de cerc determinate de intersecţia conurilor de reflexie cu filmul. Intre cele două orificii ale filmului sînt conţinute toate liniile de difracţie caracteristice substanţei studiate pentru lungimea de undă folosită. In figura II.18 prezentăm o diagramă Debye-Scherrer obţinută cu cupru.

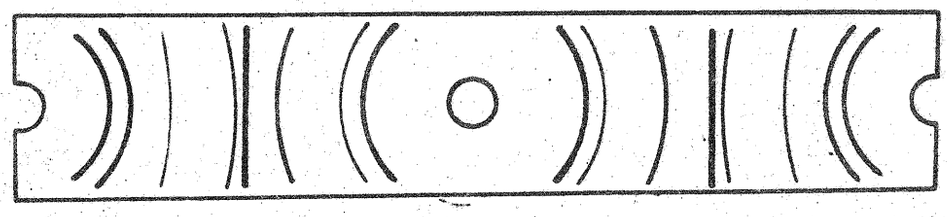


Fig.II.18

Spectrografe cu cristal curbat

Spectrografele prezentate în paragrafele precedente folosesc fie cristale plane, fie policristale. In toate cazurile menţionate, pentru a obţine linii fine, se folosesc fante foarte înguste care determină un fascicul cît mai paralel. Din această cauză luminozitatea lor este foarte mică.

In analiza spectrală röntgen se folosesc adesea spectrografe cu cristal curbat care prezintă avantajul de-a avea o luminozitate mare. Prezentăm mai jos principiul spectrografului cu cristal curbat, prin transmisie, de tip Cauchois, adaptat pentru studiul surselor largi şi puţin intense. El se bazează pe reflexia selectivă a radiaţiei X pe planele reticulare interne ale cristalului, iniţial normale la suprafaţă. Schema de principiu a spectrografului de tip

Cauchois este prezentată în fig.II.19.

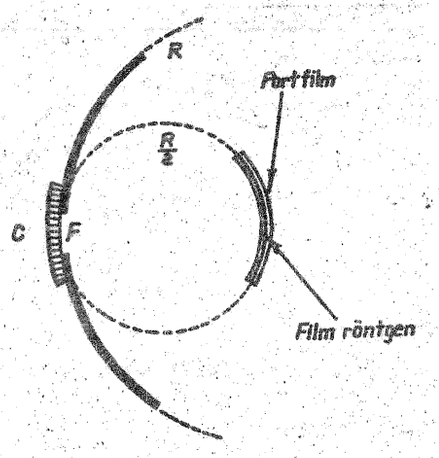


Fig.II.19

El se compune dintr-un cristal de mica (C), un cilindru de metal de rază R cu o fantă dreptunghiulară (F) în față, pe care se montează foița de mica și un cilindru din metal, de rază $\frac{R}{2}$, paralel și tangent la primul cilindru în locul unde este montat cristalul de mica. Pe cilindrul de rază $\frac{R}{2}$ se montează filmul fotografic pentru înregistrarea spectrului sau un detector prevăzut cu ecran mobil, cu fantă.

Foița cristalină, curbată după cilindrul de rază R, are planele reticulare (inițial normale la suprafață) dispuse sub forma unui evantai, care converg în punctul O (fig.II.20). Radiația X este reflectată selectiv pe aceste plane. Lungimea de undă a radiației X și unghiul de reflexie selectivă φ_i (pentru care se obțin maximele de interferență), satisfac și în acest caz, relația lui Bragg :

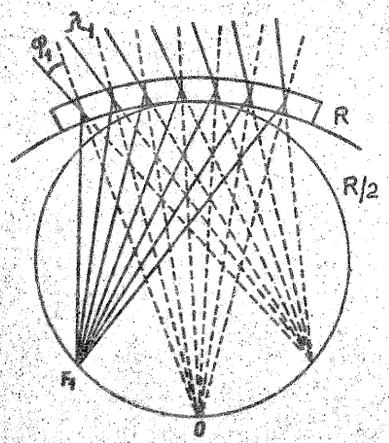


Fig.II.20

$$n\lambda_i = 2\,d \sin \varphi_i$$

Intr-un anumit punct F_1 se focalizează radiația X de o singură lungime de undă, ceea ce dă posibilitatea ca spectrograful

să fie utilizat ca monocromator.

3.2.c. Spectre X de emisie

Analiza spectrală a radiației X pune în evidență prezența unui spectru complex, constînd dintr-un ansamblu de linii suprapuse peste un spectru continuu cu o intensitate mult mai mică decît cea a liniilor și cu un maxim pronunțat într-un domeniu spectral care depinde de tensiunea aplicată pe tub.

Spectrul continuu

Spectrul continuu prezintă o scădere bruscă a intensității la zero pentru o anumită valoare a lungimii de undă (λ_{min} sau ν_{max}) numită limita maximă a spectrului. Pentru lungimi de undă mai mari, intensitatea radiației scade lent, tinzînd asimptotic spre zero (fig.II.21)

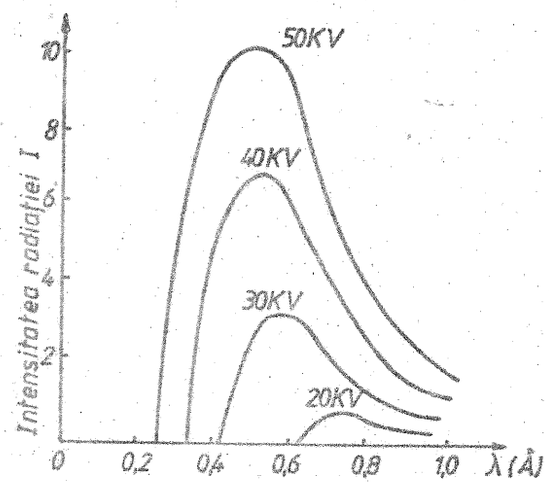


Fig. II.21

Admițînd ipoteza că radiația X este un flux de fotoni, limita maximă a spectrului poate fi ușor interpretată. Dacă calculăm energia maximă $h\nu_{max}$ constatăm că ea este egală cu energia cinetică a electronilor incidenți cînd aceștia ating anticatodul. Cum

$$\frac{m v_o^2}{2} = e V_o$$

V_o fiind diferenţa de potenţial anod-catod, se obţine

$$h\nu_{max} = e V_o \qquad \text{II.30}$$

sau

$$\lambda_{min} = \frac{h\,c}{e\,V_o} = \frac{12,375}{V_o} \cdot 10^{-7}\ m \qquad \text{II.30.a}$$

Limita maximă a spectrului continuu nu este o caracteristică a anticatodului; ea este determinată de diferenţa de potenţial anod-catod, deplasîndu-se spre lungimi de undă mai mici pe măsură ce diferenţa de potenţial creşte. Pentru un catod dat, intensitatea spectrului continuu creşte cu creşterea diferenţei de potenţial anod-catod cum rezultă şi din fig. II.21. Intensitatea spectrală creşte, de asemenea, cu creşterea numărului atomic corespunzător metalului din care este confecţionat anticatodul.

Subliniem ce deosebit de important, faptul că limita maximă a spectrului continuu este o confirmare a existenţei fotonului.

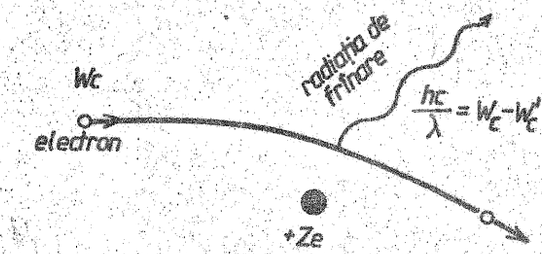


Fig.II.22

Radiaţia X care prezintă spectru continuu se mai numeşte radiaţie de frînare. Ea este emisă de anticatod, în urma frînării electronilor incidenţi în interiorul acestuia, ca urmare a interacţiunii electronilor cu cîmpul coulombian al nucleelor (fig.II.22).

Emisia radiaţiei X este un proces invers efectului fotoelectric. Procesul de emisie a fotonilor se realizează cu un randament foarte mic; doar o fracţiune mică din energia totală a electro-

nilor incidenţi apare sub formă de energie totală a fotonilor emişi, restul apare sub formă de căldură care duce la încălzirea puternică a anticatodului ceea ce impune răcirea acestuia în tot timpul funcţionării tubului röntgen.

Spectrul caracteristic

Dacă diferenţa de potenţial anod-catod depăşeşte o anumită limită, se emite şi spectrul de linii care se suprapune peste spectrul continuu (fig.II.23). Acesta depinde de natura anticatodului; el caracterizează atomii din care este format anticatodul, fapt pentru care se numeşte spectru caracteristic.

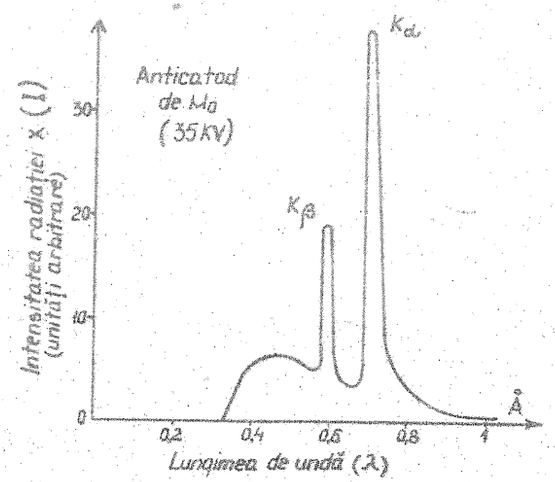


Fig.II.23

Radiaţia X caracteristică a elementelor a fost stabilită de Barkla încă înainte de a se realiza spectrografele pentru această radiaţie. El caracteriza radiaţia X măsurînd coeficientul de absorbţie în aluminiu. In felul acesta a putut stabili existenţa seriei K şi L, ultima conţinînd, pentru fiecare element, o radiaţie mai puţin penetrantă decît prima.

O dată cu descoperirea difracţiei radiaţiei X în cristale, s-au realizat diferite tipuri de spectrografe cu care s-a făcut o analiză sistematică a spectrelor X. S-au pus în evidenţă seriile K şi L în cazul elementelor cu număr atomic mijlociu, seriile K, L, M la elementele mai grele iar la elementele foarte grele

cum ar fi thoriu, uraniu etc. S-a pus în evidenţă şi seria N. Grupurile de linii aparţinînd diferitelor serii sînt foarte bine separate unele de altele. De exemplu, pentru un element dat, seria L cuprinde linii ale căror lungimi de undă sînt de cca.7 ori mai mari decît cele din seria K. In figura II.24 se prezintă poziţia

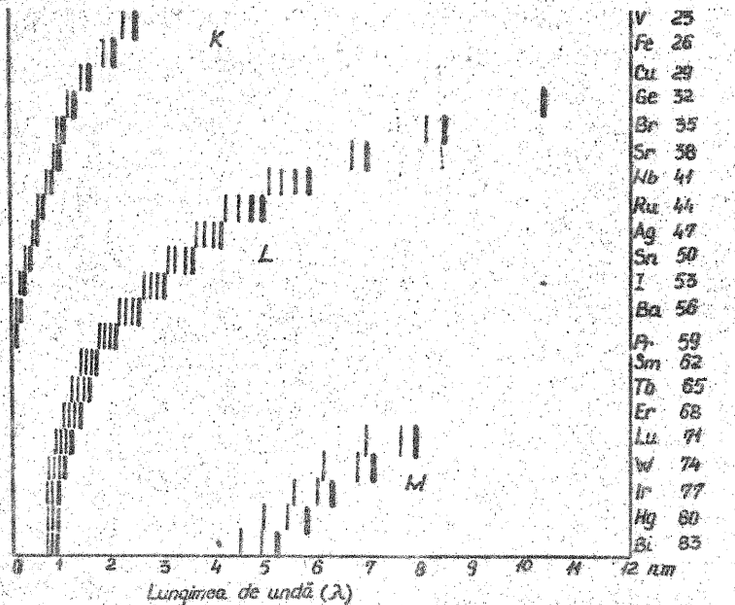


Fig.II.24

primelor serii emise de unele elemente.

Aspectul general al spectrelor X emise de diferite elemente este acelaşi. Caracteristic acestor spectre este simplitatea şi caracterul lor unitar. In timp ce spectrele optice sînt adesea foarte complicate, fiind formate dintr-un număr mare de linii, spectrele radiaţiei X sînt caracterizate printr-un număr mic de linii. Spectrele optice se schimbă mult de la un element la altul şi prezintă în structura lor o periodicitate legată de periodicitatea celorlalte proprietăţi ale elementelor. In cazul spectrelor X nu se regăseşte nimic din această periodicitate; modificarea cea mai

importantă care se observă cînd se trece de la un element mai uşor la altul mai greu este micşorarea lungimii de undă a fiecărei linii din spectru. Uniformitatea spectrelor röntgen emise de diferite specii atomice şi energia mare a acestor radiaţii,conduc la concluzia că spectrele se emit ca urmare a excitării electronilor din profunzimea atomilor, învelişul electronic din interiorul atomilor prezintă o configuraţie identică şi energia electronilor din atom este cuantificată. Explicaţia tranziţiilor care conduc la emisia spectrelor röntgen caracteristice va fi prezentată în capitolul zece al acestui curs.

3.3. Interacţiunea radiaţiei X cu substanţa

Dacă un fascicul paralel de radiaţii X trece printr-un strat de substanţă, fasciculul suferă o atenuare determinată de trei fenomene distincte : difuzia radiaţiei X fără schimbarea lungimii de undă (difuzia Thomson), difuzie cu schimbarea lungimii de undă (difuzie Compton) şi absorbţia prin efect fotoelectric.

Procesul de difuzie a radiaţiei X fără schimbarea lungimii de undă este analog cu difuzia luminii la trecerea ei printr-un mediu tulbure. Din cauză că lungimea de undă a radiaţiei X este foarte mică, orice mediu transparent pentru lumină este "tulbure" pentru radiaţia X. In acest caz centrele de difuzie sînt chiar atomii şi moleculele substanţei.

Un fascicul paralel de radiaţie X, monocromatic, este atenuat într-un strat de substanţă, de grosime x, după o lege exponenţială de forma

$$I = I_0 e^{-\mu x} \qquad \text{II.31}$$

unde μ este un coeficient care caracterizează proprietăţile

absorbante ale substanţei, numit coeficient liniar de atenuare, x este grosimea stratului de substanţă străbătut, iar I_0 este intensitatea fasciculului pentru $x = 0$. Coeficientul de absorbţie are dimensiunea L^{-1}. Atenuarea fasciculului se face pe seama micşorării numărului de fotoni din fascicul; toţi fotonii care rămîn în fascicul în urma procesului de atenuare, au aceeaşi viteză c ca şi fotonii incidenţi.

Deoarece atenuarea fasciculului se produce atît datorită difuziei cît şi datorită absorbţiei, coeficientul de atenuare este suma a doi coeficienţi

$$\mu = \sigma + \tau \ .$$

Ambii coeficienţi depind de natura substanţei absorbante şi de lungimea de undă a radiaţiei incidente. De aceea este mai indicat să utilizăm aşa numiţii "coeficienţi masici", adică rapoartele $\frac{\mu}{\rho}$, $\frac{\tau}{\rho}$, $\frac{\sigma}{\rho}$, unde ρ este densitatea substanţei. In acest caz formula II.31 se poate scrie şi sub forma

$$I = I_0 \, e^{-\frac{\mu}{\rho} \cdot \rho x} \qquad \text{unde} \quad \frac{\mu}{\rho} = \frac{\sigma}{\rho} + \frac{\tau}{\rho} \ . \qquad \text{II.32}$$

Produsul $\rho . x$ reprezintă masa substanţei cuprinsă într-o coloană cu secţiunea de $1\ m^2$ şi înălţimea x; $\frac{\mu}{\rho}$ are dimensiunea $L^2 M^{-1}$ şi se măsoară în $m^2 . kg^{-1}$.

Uneori se folosesc coeficienţii atomici

$$\sigma_a = \frac{\sigma}{n_0} = \frac{\sigma}{\rho} \cdot \frac{M_A}{N_A}$$

$$\mu_a = \frac{\mu}{n_0} = \frac{\mu}{\rho} \cdot \frac{M_A}{N_A} \qquad \text{II.33}$$

$$\tau_a = \frac{\tau}{n_0} = \frac{\tau}{\rho} \cdot \frac{M_A}{N_A}$$

unde n_0 este numărul de atomi din unitatea de volum.

3.3.a. Absorbţia radiaţiei X şi emisia de electroni

Studiul coeficientului de absorbţie $\frac{\tau}{\rho}$ are o importanţă deosebită deoarece variaţia acestuia cu lungimea de undă a radiaţiei X pune în evidenţă existenţa nivelelor de energie în atom. In fig.II.25 prezentăm curba de variaţie a coeficientului $\frac{\tau}{\rho}$ în funcţie de λ, obţinută prin absorbţia radiaţiei X în

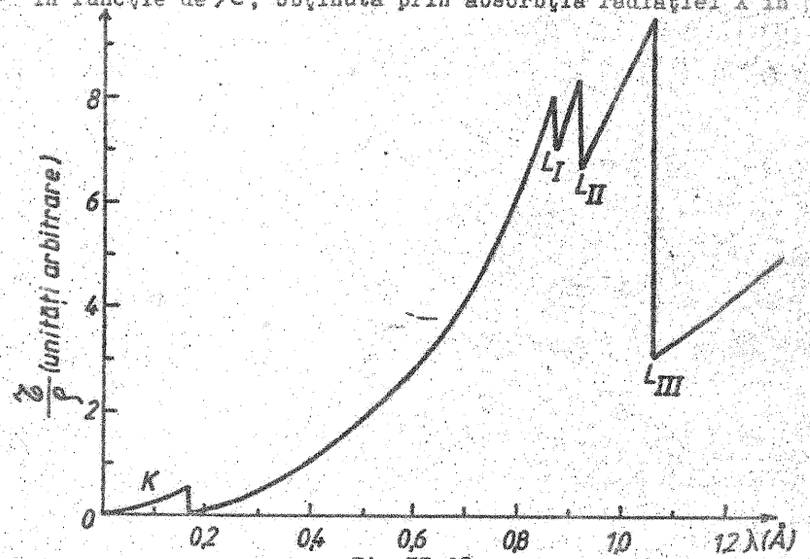


Fig.II.25

platină (Z=78). Vom examina această curbă mergînd de la lungimile de undă cele mai mari spre lungimi de undă mici. Se observă că pe măsură ce lungimea de undă se micşorează, deci energia creşte, coeficientul de absorbţie se micşorează treptat, aceasta fiind, cu aproximaţie, proporţional cu cubul lungimii de undă. Pentru anumite lungimi de undă λ_K, λ_L etc. se observă o creştere bruscă a coeficientului de absorbţie astfel încît curba se compune din cîteva porţiuni separate prin discontinuităţi (benzi de absorbţie).

Bragg şi Pierce au exprimat variaţia coeficientului $\frac{\tau}{\rho}$

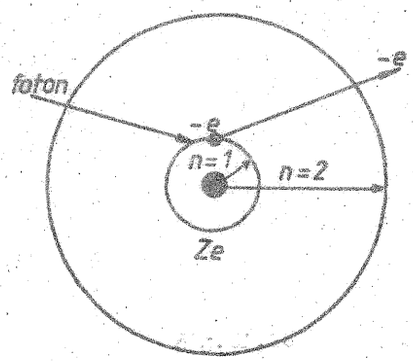
în funcţie de Z şi λ printr-o formulă empirică de forma :

$$\frac{\tau}{\rho} = C\, Z^4 \lambda^3 \qquad \text{II.34}$$

C fiind un coeficient a cărui valoare se schimbă în cazul discontinuităţilor.

Explicarea curbei din figura II.25, deci a procesului de absorbţie a radiaţiei X, a fost dată după descoperirea emisiei unor grupuri de electroni atomici, monoenergetici, emisie care însoţeşte fenomenul de absorbţie a acestei radiaţii. Experienţa a arătat că energia fotoelectronilor depinde de energia fotonilor incidenţi, dar este totdeauna mai mică. Viteza electronilor emişi nu depinde de intensitatea radiaţiei X. Oricare ar fi intensitatea radiaţiei X, atîta vreme cît energia fotonului incident $h\nu$ se menţine sub un anumit prag, caracteristic elementului iradiat, nu se emit electroni. Determinînd viteza şi deci energia cinetică a electronilor, se constată că ea este $W_1 = h\nu - h\nu_K$ în cazul electronilor emişi sub acţiunea radiaţiei X, cu frecvenţa mai mare decît ν_K. Pe lîngă acest grup se emit şi alte grupuri de electroni cu energia $W_2 = h\nu - h\nu_L$, $W_3 = h\nu - h\nu_M$ etc., ν_K, ν_L, ν_M fiind frecvenţele pentru care coeficientul de absorbţie prezintă discontinuităţi. In cazul cînd frecvenţa radiaţiei X incidente este mai mică decît ν_K, nu se mai emite primul grup; dacă frecvenţa este mai mică decît ν_L, nu se mai emite nici grupul al doilea şi aşa mai departe. Rezultă că emisia de electroni reprezintă un efect fotoelectric produs de radiaţia X. Aspectul spectrului de absorbţie a radiaţiei X precum şi emisia acestor grupuri de electroni monoenergetici, a căror energia este corelată cu lungimea de undă pentru care benzile de absorbţie prezintă o margine netă, duc la ideea existenţei, în atom, a unor grupuri de electroni cu energii bine determinate, deci a unor pături electronice.

Eistenin a explicat această emisie de electroni presupunînd că radiaţia X este un flux de fotoni care interacţionează cu electronii atomici din straturile profunde (fig.II.26), aceştia fiind emişi cu o energie cinetică egală cu diferenţa dintre energia fotonului şi energia necesară scoaterii electronului din atom. Legea conservării energiei în cazul efectului fotoelectric produs de radiaţia X, se scrie sub forma :



$$\frac{m v^2}{2} = h\nu - W_i \qquad \text{II.35}$$

W_i reprezentînd energia de ionizare a unei pături din profunzimea atomului.

Verificarea experimentală a relaţiei lui Einstein a fost făcută de M.de Broglie folosind un spectrograf magnetic (fig.II.27) pentru electroni. Instalaţia conţine un tub röntgen, o ţintă metalică R pe care cade radiaţia X şi spectrograful propriu-zis.

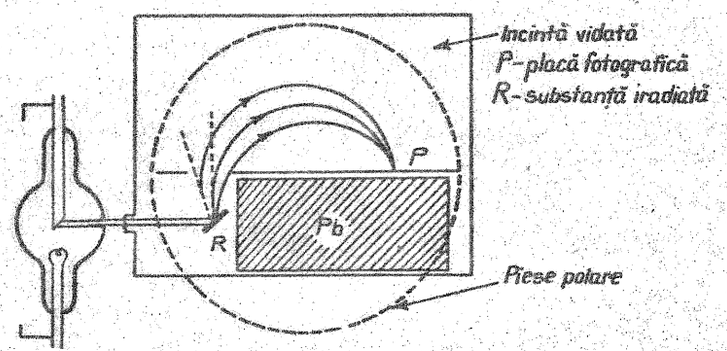


Fig.II.27

Electronii rapizi, emişi sub acţiunea fotonilor incidenţi, sînt focalizaţi la π radiani şi ajung pe o placă fotografică P. Din poziţia imaginilor fantei obţinute pe placă se poate calcula energia fiecărui grup de fotoelectroni, deci se poate cunoaşte energia nivelelor profunde ale atomilor elementului ţintă.

3.3.b. Difuzia Compton. Experienţă şi legi

Studiind difuzia radiaţiei X pe grafit, A.H.Compton a constatat că pe lîngă difuzia obişnuită, care are loc fără variaţia lungimii de undă, se observă şi o difuzie în care lungimea de undă a radiaţiei difuzate (λ) este mai mare decît a radiaţiei incidente (λ_0). Acest fenomen, descoperit în anul 1923, a căpătat denumirea de difuzie Compton sau efect Compton.

Fenomenul a fost studiat de Compton cu o experienţă a cărei schiţă sumară o prezentăm în fig.II.28. Un fascicul de radiaţie X, paralel şi monocromatic, obţinut cu ajutorul unui tub de radiaţie X, cade pe o substanţă uşoară (C) cum ar fi grafit sau parafină. Substanţa difuzează radiaţia X incidentă în toate direcţiile. Cu ajutorul unui sistem de fante F_1, F_2, F_3 se delimitează un fascicul care face unghiul φ cu direcţia fasciculului incident. Acest fascicul este analizat cu ajutorul

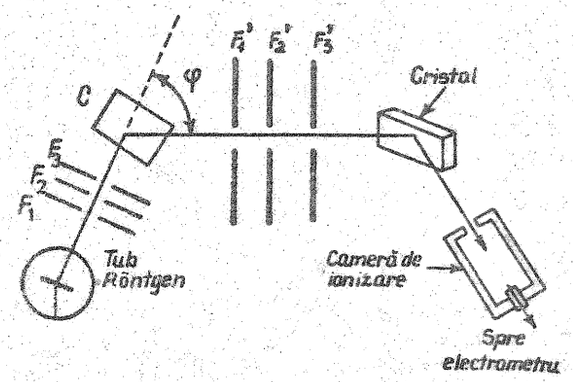


Fig.II.28

unui spectrograf pentru radiaţia X (spectrograf cu cristal). Cu o astfel de experienţă, Compton a stabilit următoarele legi ale fenomenului :

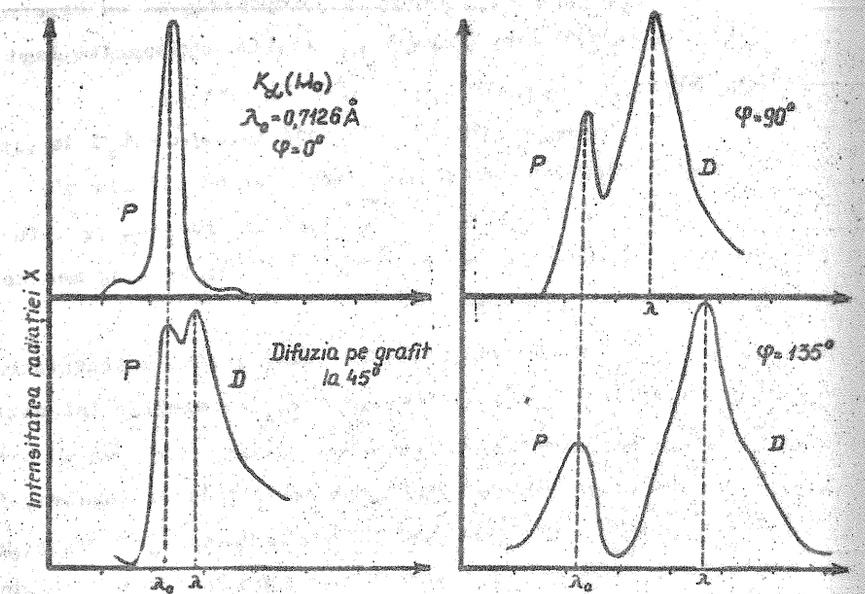
1. Variaţia lungimii de undă ($\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0$) în procesul de difuzie creşte cu creşterea unghiului de difuzie φ.

2. Variaţia lungimii de undă în procesul de difuzie nu depinde de natura substanţei difuzante nici de lungimea de undă λ_0 a radiaţiei incidente.

3. Cu creşterea unghiului de difuzie, intensitatea radiaţiei cu lungimea de undă mai mică (λ_0) scade iar intensitatea radiaţiei cu λ mai mare, creşte.

4. Pe măsură ce creşte numărul atomic al substanţei difuzante, intensitatea radiaţiei cu λ mai mic (λ_0) creşte iar intensitatea radiaţiei cu λ mai mare, scade. Deci efectul Compton este mai probabil la difuzia pe atomi uşori. Legile menţionate mai sus sînt ilustrate (calitativ) în graficele din fig.II.29 şi II.30, unde s-a folosit ca radiaţie incidentă, radiaţia K_α a molibdenului.

Teoria electromagnetică a luminii nu explică schimbarea frecvenţei în procesul de difuzie a radiaţiei X. Această problemă s-a putut rezolva cu ajutorul ipotezei cuantelor de energie introdusă de Planck ca o condiţie necesară pentru interpretarea emisiei corpului negru şi îmbogăţită cu ipoteza cuantelor de radiaţie (fotonul) folosită de către A.Einstein pentru interpretarea cantitativă a efectului fotoelectric.



Lungimea de undă (λ); P - radiația primară; D - radiația difuzată;

Fig.II.29

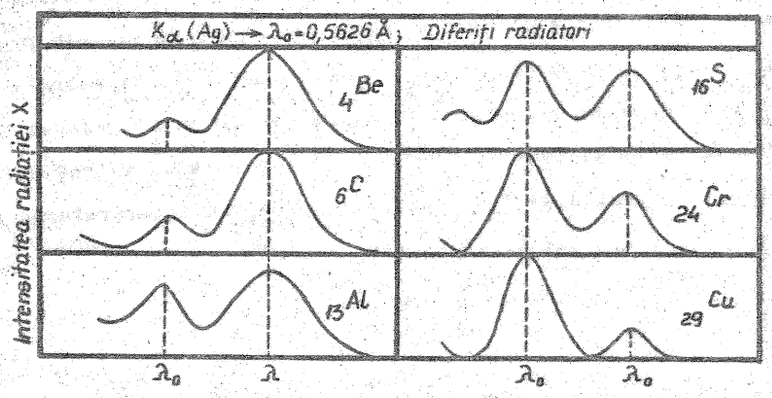


Fig.II.30

3.3.c. Teoria elementară a efectului Compton

Folosind punctul de vedere corpuscular asupra naturii luminii, A.H.Compton și independent de el, P.Debye, au reușit să explice acest fenomen. Ei au presupus că radiația X este formată din fotoni care interacționează cu electronii țintei. Faptul că fenomenul este mai probabil în cazul elementelor ușoare (fig.II. 30) i-a condus la ipoteza că fotonii interacționează cu electronii slab legați în atom care se pot aproxima ca fiind electroni liberi.

Pentru a evalua schimbul de energie între fotoni și electroni, A.Compton admite că în acest proces de difuzie are loc atît un schimb de energie cît și de impuls. Pentru simplificarea calculului, se admite că electronul este în repaus (viteza lui de mișcare este neglijabil de mică față de viteza luminii).

Pentru a găsi expresia care dă variația lungimii de undă precum și expresia energiei cinetice a electronilor difuzați, se folosesc legile de conservare a energiei și impulsului în acest proces de interacțiune. Presupunem deci că un foton cu energia $h\nu_0$ se ciocnește cu un electron în repaus, considerat liber; fotonul incident este absorbit și apare un foton secundar cu energia $h\nu < h\nu_0$, difuzat sub un unghi φ și un electron difuzat sub un unghi θ. Să presupunem că ciocnirea are loc în punctul O (fig.II.31). Aplicînd legile conservării energiei și impulsului, obținem :

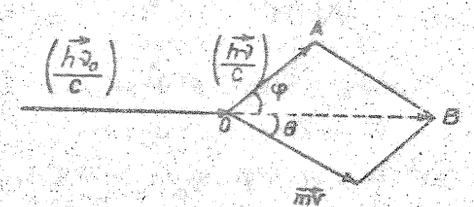


Fig.II.31

$$h\nu_0 + m_0 c^2 = h\nu + m c^2 \qquad \text{II.36}$$

$$\frac{h\vec{\nu}_0}{c} = \frac{h\vec{\nu}}{c} + m\vec{v} \qquad \text{II.37}$$

unde $m_0 c^2$ este energia internă a electronului în repaus, $\vec{v}$ este viteza cu care se mişcă electronul după ciocnire, mc^2 este energia electronului după ciocnire, m fiind dată de relaţia :

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \qquad \text{II.37,b}$$

Scriem teorema cosinusului în triunghiul OAB şi obţinem :

$$m^2 v^2 c^2 = h^2\nu_0^2 + h^2\nu^2 - 2h^2\nu_0\nu\cos\varphi \cdot \qquad \text{II.38}$$

Ecuaţia (II.36) o scriem sub forma :

$$m c^2 = h(\nu_0 - \nu) + m_0 c^2 .$$

Ridicăm la pătrat şi obţinem

$$m^2c^4 = h^2\nu_0^2 + h^2\nu^2 - 2h^2\nu_0\nu + m_0^2c^4 +$$

$$+ 2h\, m_0c^2(\nu_0 - \nu) \cdot \qquad \text{II.39}$$

Scăzînd relaţia (II.38) din (II.39) se obţine :

$$m^2c^4\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right) = m_0^2c^4 - 2h^2\nu_0\nu(1 - \cos\varphi) + 2m_0c^2h(\nu_0 - \nu).$$

Ţinînd seama de relaţia II.37,b, rezultă

$$m_0^2c^4 = m_0^2c^4 - 2h^2\nu_0\nu(1 - \cos\varphi) + 2\, m_0c^2\, h(\nu - \nu_0)$$

sau încă

$$\frac{h}{m_0 c^2}\nu_0\nu(1 - \cos\varphi) = \nu_0 - \nu \cdot$$

Împărţind prin $\nu_0\nu$ se obţine :

$$\frac{1}{\nu} - \frac{1}{\nu_0} = \frac{h}{m_0 c^2}(1 - \cos\varphi) = 2\frac{h}{m_0c^2}\sin^2\frac{\varphi}{2}$$

de unde rezultă

$$\nu = \frac{\nu_0}{1 + 2\alpha\sin^2\frac{\varphi}{2}} \quad \text{unde} \quad \alpha = \frac{h\nu_0}{m_0c^2} \qquad \text{II.40}$$

sau

$$\lambda - \lambda_0 = \Delta\lambda = 2\frac{h}{m_0 c}\cdot\sin^2\frac{\varphi}{2} = 2\Lambda\sin^2\frac{\varphi}{2} \cdot \qquad \text{II.41}$$

Mărimea $h/m_0c = \Lambda$ are dimensiunea unei lungimi şi se numeşte lungimea de undă Compton a electronului. Ea are valoarea $\Lambda = 0{,}242.10^{-11}\,m$.

Mărimea adimensională α o putem scrie sub forma $\alpha = \frac{\Lambda}{\lambda_0}$, deci se mai poate spune că ea reprezintă raportul dintre lungimea de undă Compton şi lungimea de undă a radiaţiei incidente. Din relaţia (II.40) sau (II.41) rezultă o parte din legile menţionate mai sus.

In radiaţia X difuzată, pe lîngă linia de lungime de undă λ se observă şi linia cu lungimea de undă λ_0. Acest lucru se datoreşte faptului că fotonii pot interacţiona şi cu electroni mai puternic legaţi în atom şi ca urmare schimbul de energie nu are loc. Din aceleaşi considerente, nu se observă efect Compton cu radiaţia din domeniul vizibil sau chiar ultraviolet. De exemplu, energia de ionizare a atomului de carbon (atom uşor) este 11,2 eV. Considerînd radiaţia cu λ_0 = 600 nm, găsim că energia corespunzătoare fotonului este 2 eV sau pentru λ_0 = 200 nm, energia fotonului este 6,2 eV.

In procesul de interacţiune foton-electron atomic,

fiecărui electron difuzat trebuie să-i corespundă un foton, difuzat simultan cu acesta, iar între unghiurile de difuzie a fotonului și a electronului, trebuie să existe o anumită relație. Această relație o găsim plecînd tot de la legea conservării energiei și a componentelor impulsurilor, pe direcția inițială a fotonului și pe cea perpendiculară la această direcție. Vom folosi relațiile :

$$\nu = \frac{\nu_0}{1 + 2\alpha \sin^2 \frac{\varphi}{2}}$$

$$\frac{h\nu_0}{c} = \frac{h\nu}{c} \cos\varphi + m v \cos\theta$$

$$0 = \frac{h\nu}{c} \sin\varphi - m v \sin\theta .$$

Înlocuind, în ultimele două relații, pe ν din prima relație și separînd termenii care-l conțin pe θ, se obține :

$$m v \cos\theta = \frac{h\nu_0}{c}\left[1 - \frac{\cos\varphi}{1 + 2\alpha \sin^2 \frac{\varphi}{2}}\right]$$

$$m v \sin\theta = \frac{h\nu_0}{c} \cdot \frac{\sin\varphi}{1 + 2\alpha \sin^2 \frac{\varphi}{2}}$$

sau

$$m v \cos\theta = \frac{h\nu_0}{c} \cdot \frac{2(\alpha + 1)\sin^2 \frac{\varphi}{2}}{1 + 2\alpha \sin^2 \frac{\varphi}{2}}$$

$$m v \sin\theta = \frac{h\nu_0}{c} \cdot \frac{2 \sin \frac{\varphi}{2} \cos \frac{\varphi}{2}}{1 + 2\alpha \sin^2 \frac{\varphi}{2}} .$$

Împărțind membru cu membru, se obține relația :

$$\operatorname{ctg}\theta = (1 + \alpha) \operatorname{tg} \frac{\varphi}{2}$$

sau

$$\operatorname{tg}\theta = \frac{1}{(1 + \alpha)} \operatorname{ctg} \frac{\varphi}{2} . \qquad \text{II.42}$$

Pentru cazul cînd $\alpha \ll 1$ deci $h\nu_0 \ll m_0 c^2$ ($m_0 c^2 = 0{,}511$ MeV) rezultă

$$\operatorname{tg}\theta = \operatorname{ctg} \frac{\varphi}{2} \qquad \text{de unde} \qquad \theta = 90^\circ - \frac{\varphi}{2} .$$

Dacă se dau diferite valori lui φ, rezultă unghiuri θ conținute numai în cadranul I și cadranul IV.

Să găsim o relație între energia cinetică a electronului și energia fotonului incident. Pentru aceasta folosim legea conservării energiei și relația între ν_0 și ν (II.40):

$$W_c = m c^2 - m_0 c^2 = h(\nu_0 - \nu)$$

de unde obținem

$$\frac{W_c}{h\nu_0} = \frac{2\alpha \sin^2 \frac{\varphi}{2}}{1 + 2\alpha \sin^2 \frac{\varphi}{2}} . \qquad \text{II.43}$$

Ținînd seama de faptul că $h\nu_0 \neq 0$, rezultă că energia cinetică a electronului este $W_c = 0$ pentru $\varphi = 0$, cu alte cuvinte difuzia Compton nu are loc. Pe măsură ce crește unghiul de difuzie, energia cinetică a electronului difuzat crește și devine maximă pentru $\varphi = 180^\circ$

$$W_{c,max} = \frac{2\alpha}{1 + 2\alpha} \cdot h\nu_0 . \qquad \text{II.43.a}$$

S-a văzut mai sus că pentru $\varphi = 180^\circ$ electronul este difuzat înainte ($\theta = 0$). Rezultă că electronul are energie cinetică maximă dacă este difuzat în direcția fotonului incident.

Distribuția unghiulară a radiației nepolarizate, difuzată pe electroni liberi, este dată de formula lui Klein-Nishina-Tamm.

UNIV. „AL. I. CUZA" BIBL. DE FIZICĂ

$$d\sigma(\varphi) = \frac{r_0^2}{2} \cdot \frac{1 + \cos^2\varphi}{\left[1+\alpha(1-\cos\varphi)\right]^2} \left\{ 1 + \frac{\alpha^2 (1-\cos\varphi)^2}{(1+\cos^2\varphi)\left[1+\alpha(1-\cos\varphi)\right]} \right\} d\Omega \qquad \text{II.44}$$

unde $d\sigma(\varphi)$ este secţiunea eficace diferenţială pentru difuzia unui foton sub un unghi φ, în elementul de unghi solid $d\Omega$, $r_0 = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 m_0 c^2}$ este raza clasică a electronului, iar $\alpha = \frac{h\nu_0}{m_0 c^2}$. Intensitatea I a radiaţiei difuzate, la o distanţă R faţă de centrul de difuzie, este legată de intensitatea I_0 a fasciculului primar, prin ecuaţia

$$I = \frac{I_0}{R^2} \cdot \frac{\nu}{\nu_0} \cdot \frac{d\sigma(\varphi)}{d\Omega} \cdot \qquad \text{II.45}$$

Raportul $\frac{\nu}{\nu_0}$ se determină din ecuaţia lui Compton

$$\nu = \frac{\nu_0}{1+\alpha(1-\cos\varphi)} .$$

Pentru $h\nu_0 \gg m_0 c^2$ secţiunea diferenţială de difuize $d\sigma(\varphi)$ descreşte rapid cu creşterea lui φ şi radiaţia difuzată este dirijată, practic, în lungul radiaţiei primare. Pentru $h\nu_0 \ll m_0 c^2$, formula lui Klein-Nishima-Tamm trece în formula clasică a lui J.J Thomson pentru difuzia pe electroni :

$$d\sigma(\varphi) = \frac{r_0^2}{2}(1+\cos^2\varphi)\, d\Omega .$$

Distribuţia unghiulară a electronilor de recul (difuzaţi) este :

$$d\sigma_e(\theta) = 4r_0^2 \frac{(1+\alpha)^2 \cos\theta}{(1+2\alpha+\alpha^2\sin^2\theta)^2} \left\{ 1 + \frac{2\alpha^2\cos^4\theta}{(1+2\alpha+\alpha^2\sin^2\theta)\left[1+\alpha(\alpha+2)\sin^2\theta\right]} - \frac{2(1+\alpha)^2\sin^2\theta\cos^2\theta}{\left[1+\alpha(\alpha+2)\sin^2\theta\right]^2} \right\} \cdot d\Omega_\theta \qquad \text{II.46}$$

unde $d\sigma_e(\theta)$ este secţiunea eficace diferenţială de difuzie a electronilor sub unghiul θ, în elementul de unghi solid $d\Omega$.

Experienţa lui Bothe şi Geiger

Pentru verificarea simultaneităţii apariţiei electronului difuzat şi a fotonului difuzat, s-au făcut experienţe care au dat rezultate în deplină concordanţă cu teoria. Schiţăm mai jos experienţa făcută de Bothe şi Geiger (fig.II.32).

Un fascicul îngust de radiaţii X trece prin faţa a doi contori Geiger plasaţi într-o incintă cu hidrogen. Se alege hidrogenul pentru că el absoarbe puţin radiaţia X dar o difuzează foarte

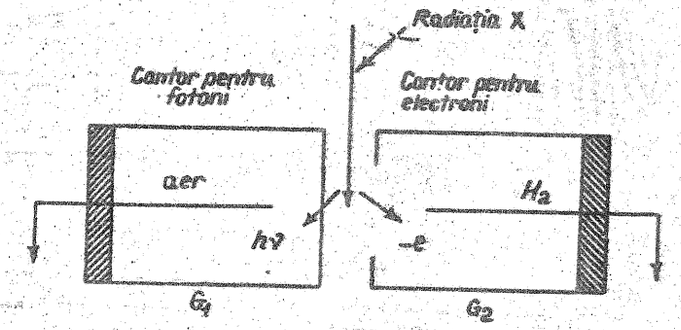


Fig.II.32

puternic. Unul din contori este închis cu o foaie de platină şi este umplut cu aer, celălalt este deschis şi umplut, deci, cu hidrogen. In aceste condiţii, contorul din stînga nu numără electronii difuzaţi (de recul) deoarece ei sînt absorbiţi de foaia de platină, dar înregistrează fotonii căci aceştia trec prin foiţa de platină smulgînd un fotoelectron din aer, din pereţii contorului sau chiar din foiţă. Celălalt contor nu înregistrează fotoni, deoarece ei sînt foarte slab absorbiţi de hidrogen însă înregistrează electronii

(de recul) difuzaţi.

Numărul de coincidenţe obţinut de Bothe şi Geiger a fost atît de mare, încît, după calculul statistic efectuat de ei, se poate trage concluzia că aceste coincidenţe nu sînt accidentale ci sînt determinate de simultaneitatea procesului de difuzie a fotonului cu apariţia electronului difuzat.

Experienţa lui Compton şi Simon

S-au făcut experienţe care au verificat relaţia între unghiurile φ şi θ. Astfel, Compton şi Simon au fotografiat, în camera Wilson, un act individual de difuzie, punînd în evidenţă traiectoriile descrise de electronul de recul şi de un fotoelectron produs de cuanta difuzată. Cuanta incidentă a cărei direcţie este determinată cu ajutorul unui colimator, este difuzată într-un punct A (fig.II.33) pe un electron care, după actul de difuzie, descrie o traiectorie sinuoasă R. Tangenta în punctul A la această traiectorie determină unghiul θ. Cuanta difuzată $h\nu$ este absorbită de un atom într-un punct B şi ca urmare, se produce un fotoelectron care descrie o traiectorie mai lungă P. Dreapta AB determină unghiul φ. Compton şi Simon au găsit o bună concordanţă calculul teoretic; unghiurile θ şi φ măsurate satisfac relaţia II.42.

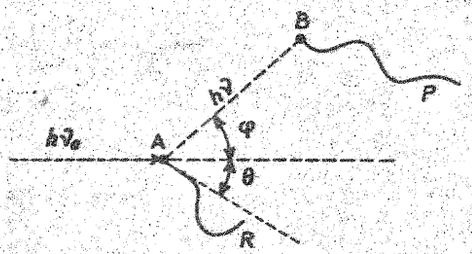


Fig.II.33

Aceste experienţe duc la rezultate bune dacă se fac cu radiaţie X foarte dură sau radiaţie γ.

3.3.d. Difuzia Compton pe electroni în mişcare

In teoria efectului Compton menţionată în paragrafele precedente, s-a considerat că electronii cu care interacţionează fotonii sînt în repaus, fapt care nu corespunde întocmai realităţii. In anul 1924, L.de Broglie generalizează demonstraţia pentru cazul electronilor în mişcare şi găseşte o relaţie de forma :

$$\nu - \nu_0 \frac{1 - \frac{v_0}{c}\cos\theta}{1 - \frac{v_0}{c}\cos\psi + 2\alpha\sqrt{1 - \frac{v_0^2}{c^2}}\sin^2\frac{\varphi}{2}} \qquad \text{II.47}$$

unde s-au făcut notaţiile :

θ - unghiul pe care-l face viteza electronului, înainte de ciocnire, cu direcţia cuantei incidente

ψ - unghiul pe care-l face viteza electronului, înainte de ciocnire, cu direcţia mişcare a cuantei difuzate

φ - unghiul dintre direcţia cuantei incidente şi a celei difuzate (fig.II.34).

Se observă că pentru cazul $v_0 = 0$, formula II.47 duce la formula II.40, obţinută pentru cazul electronilor în repaus.

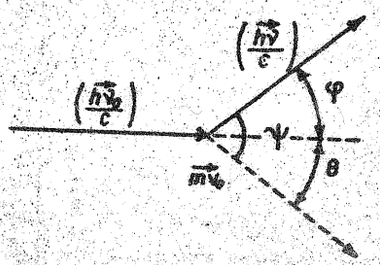


Fig.II.34.

C A P I T O L U L III

MODELUL PLANETAR AL ATOMULUI

1. Introducere

Experienţele lui J.J.Thomson au arătat că electronii care constituie radiaţia catodică provin din interiorul atomului. Cum atomii sînt neutri din punct de vedere electric, ei trebuie să conţină particule pozitive care să compenseze sarcina negativă a electronilor. Studiul descărcărilor electrice în gaze a pus în evidenţă şi existenţa sarcinilor pozitive; razele canal, descoperite cu această ocazie, sînt formate din atomi cu lipsă de electroni. Astfel de cercetări duc la concluzia că atomul nu este o particulă indivizibilă ci posedă o structură.

Pentru a se lămuri structura atomului precum şi mecanismul de emisie a radiaţiei de către atomi, care presupune, conform teoriei electromagnetice a luminii, mişcări accelerate ale sarcinilor electrice, au fost propuse mai multe modele.

Cel mai simplu model, imaginat de J.J.Thomson în 1903, admite o distribuţie uniformă a sarcinilor pozitive într-un volum sferic, cu raza de ordinul de mărime a 10^{-10} m, în care se mişcă electronii. El consideră că atunci cînd unui atom i se măreşte energia, fie prin ciocniri cu un electron liber, fie cu un alt atom, electronii atomului încep să oscileze în jurul poziţiei lor de echilibru; ca urmare, atomul emite linii spectrale de frecvenţe caracteristice. Dar frecvenţele liniilor spectrale, obţinute experimental pentru diferite elemente chimice, erau în dezacord cu frecvenţele

calculate teoretic pe baza modelului atomic al lui J.J.Thomson. Emisia şi absorbţia radiaţiei precum şi alte fenomene fizice, nu se puteau interpreta în mod satisfăcător pe baza acestui model atomic care nu are o bază experimentală.

2. Difuzia particulelor α. Modelul atomic elaborat de E.Rutherford

Incercarea de a sonda, experimental, regiunile interne ale atomului, cu scopul de a stabili distribuţia spaţială a sarcinilor în atom, trebuie considerată ca un pas înainte de cea mai mare importanţă. Astfel de încercări au fost efectuate de Ph.Lenard (1903) care a studiat trecerea electronilor rapizi prin substanţă, ajungînd la concluzia că şi sarcina pozitivă din atom trebuie să prezinte o distribuţie granulară.

La aceeaşi concluzie au ajuns mai tîrziu (1913) E.Rutherford şi colaboratorii săi, Geiger şi Marsden, însă în mod mult mai fondat şi mai precis din punct de vedere cantitativ. El bombardează o foiţă metalică subţire F, cu grosimea de aproximativ 10^{-5} cm, cu particule α emise de substanţele radioactive, de exemplu radiu (Ra)(fig.III.1)

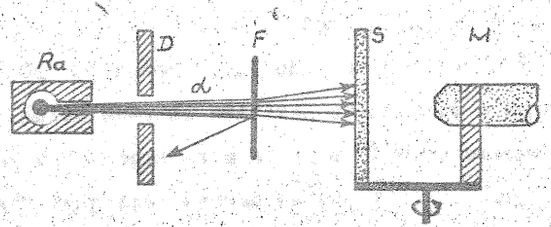


Fig.III.1

Un ecran D prevăzut cu o deschidere circulară, mică, lasă să treacă un fascicul îngust de particule α care ajung pe un ecran fluorescent S(ecran de sticlă acoperit cu un strat foarte subţire de sulfură de zinc) şi produc scintilaţii. Un microscop M, care se poate deplasa în diferite poziţii, în spatele foiţei metalice, serveşte pentru observarea acestor scin-

tilaţii, deci pentru numărarea particulelor α împrăştiate sub diferite unghiuri faţă de direcţia iniţială. Experienţa se face în vid.

In figura III.2 se prezintă distribuţia particulelor α în jurul punctului în care ajunge fasciculul nedifuzat. Curba (1) este dată de particulele α difuzate în aer iar curba (2), de cele difuzate printr-o foiţă subţire de aur. Se observă că cu cît unghiul de deviaţie este mai mare, cu atît numărul de particule α, deviate în direcţia respectivă, este mai mic.

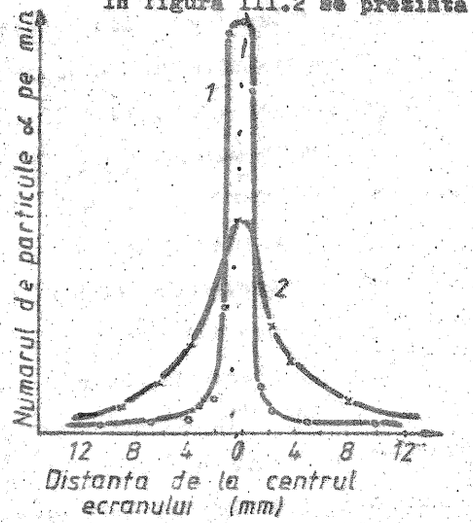


Fig.III.2

Experienţa arată că majoritatea particulelor α trec nedeviate, un număr mic de particule sînt deviate cu cîteva grade şi ceea ce este deosebit de important, există unele particule care sînt deviate cu unghiuri mai mari ca 90^0. In unele experienţe s-a apreciat că aproximativ o particulă din 10^4 este deviată cu un unghi mai mare ca 90^0, cînd acestea traversează o lamă de aur de grosime egală cu aproximativ 10^{-5} cm.

Aceste deviaţii mari ale particulelor α nu se puteau explica pe baza modelul atomic elaborat de J.J.Thomson. Devierea particulelor α nu poate fi pusă pe seama electronilor din atom deoarece masa electronului este de circa ≈300 ori mai mică decît a particulelor α. De asemenea, sarcina pozitivă, uniform distribuită în tot volumul atomului, conform modelului atomic al lui

J.J.Thomson, s-ar putea produce o deviere apreciabilă a particulelor α ce trec prin atom.

Rutherford a arătat, în anul 1911, că devierea particulelor α sub unghiuri atît de mari, nu se poate explica decît dacă se consideră că sarcina pozitivă, asociată cu aproape toată masa atomului, este concentrată într-un volum foarte mic, constituind nucleul atomului. In această ipoteză deviaţia mare a particulelor α s-ar datora unei ciocniri frontale şi s-ar putea calcula cu ajutorul legii lui Coulomb. Numărul mare de particule care nu sînt deviate traversează foiţa prin regiuni lipsite de nuclee.

Ipoteza că deviaţia unei particule α cu un unghi mare ar fi rezultatul interacţiunii acestei particule, succesiv, cu mai mulţi atomi nu poate fi acceptată deoarece distribuţia astfel calculată nu este în acord cu distribuţia observată experimental.

Conform modelului atomic propus de Rutherford, atomul se compune deci dintr-un nucleu cu raza de ordinul $10^{-14} - 10^{-15}$ m în care este concentrată sarcina pozitivă şi aproape toată masa atomului şi dintr-un număr de electroni negativi ce neutralizează sarcina pozitivă a nucleului. Pentru a explica stabilitatea atomului, el consideră că electronii se mişcă în jurul nucleului pe orbite circulare.

Rutherford a fundamentat teoretic ipoteza modelului atomic nuclear căutînd să ajungă la relaţii care să se poată verifica experimental. El foloseşte următorul raţionament.

Considerăm o particulă α de masă M şi sarcină + 2e care se apropie cu viteza $\vec{v}_0$ de un nucleu a cărui masă este foarte mare în raport cu a particulei α şi a cărui sarcină electrică este + Ze, Z fiind numărul atomic sau numărul de sarcini electrice elementare din nucleu. La o distanţă mare faţă de nucleu, particula are o traiectorie rectilinie. Sub acţiunea cîmpului coulombian al nucleului, ea descrie o porţiune de hiperbolă, nucleul aflîndu-se în unul din

focare (fig.III.3). Distanţa p între nucleu şi direcţia iniţială a particulei se numeşte <u>parametru de ciocnire</u>.

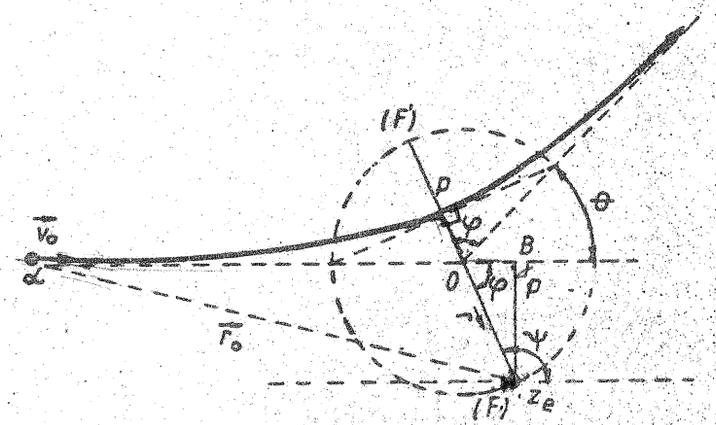


Fig.III.3

Asimptotele hiperbolei fac între ele unghiul θ care este unghiul de deviaţie al particulei. Cu cît p este mai mic, cu atît θ este mai mare.

Să stabilim relaţia între θ şi p. Considerăm un punct P de pe traiectorie, definit de coordonatele polare r şi φ. In procesul de interacţiune particulă - nucleu, legile de conservare ale energiei şi momentului cinetic rămîn valabile, deci

$$\frac{m v_0^2}{2} = \frac{m v^2}{2} + \frac{Z Z' e^2}{4\pi\varepsilon_0 . r} \qquad \text{III.1}$$

şi

$$m \vec{v}_0 \times \vec{r}_0 = m \vec{v} \times \vec{r} \qquad \text{III.2}$$

unde $\vec{v}$ este viteza particulei în punctul P iar Z'e- sarcina particulei. Din relaţia III.1 rezultă :

$$v^2 = v_0^2 - \frac{2 Z Z' e^2}{4\pi\varepsilon_0 r m} = v_0^2\left[1 - \frac{b}{r}\right] \qquad \text{III.3}$$

unde s-a făcut notaţia :

$$b = \frac{2\,zz'\,e^2}{4\pi\varepsilon_0 \cdot m\,v_0^2} \qquad \text{III.3.a}$$

Din relaţia III.2 rezultă :

$$v_0\,p = v\,r \quad \text{sau} \quad p = \frac{v}{v_0}\,r \qquad \text{III.4}$$

Din proprietăţile geometrice ale traiectoriei (fig.III.3) rezultă:

$$r = PO + OF = p\,\mathrm{ctg}\varphi + \frac{p}{\sin\varphi} = p \cdot \frac{1+\cos\varphi}{\sin\varphi}$$

de unde

$$r = p \cdot \mathrm{ctg}\frac{\varphi}{2} \qquad \text{III.5}$$

Din relaţiile III.3 şi III.4 obţinem :

$$p^2 = r^2\left(1 - \frac{b}{r}\right) = r\,(r-b)$$

şi,folosind relaţia III.5,

$$p = b\,\frac{\mathrm{ctg}\frac{\varphi}{2}}{\mathrm{ctg}^2\frac{\varphi}{2} - 1} = \frac{b}{2}\,\mathrm{tg}\varphi$$

Din figura III.3 se vede că $\varphi = \frac{\pi}{2} - \frac{\theta}{2}$ deci

$$p = \frac{b}{2}\,\mathrm{ctg}\frac{\theta}{2} \qquad \text{III.6}$$

sau ţinînd seama de relaţia III.3.a

$$p = \frac{zz'\,e^2}{4\pi\varepsilon_0\,m\,v_0^2} \cdot \mathrm{ctg}\frac{\theta}{2} \qquad \text{III.6.a}$$

Am obţinut în felul acesta relaţia dintre parametrul de ciocnire p şi unghiul de împrăştiere θ. Această relaţie arată că pentru $p = 0$ unghiul de difuzie $\theta = \pi$; arată, de asemenea, că pentru un anumit nucleu care difuzează particulele α , unghiul θ depinde de energia cinetică a particulei α şi de parametrul de ciocnire.

Ecuaţia de mai sus descrie un eveniment individual şi nu poate fi verificată experimental pentru că nu este posibil să se cunoască parametrii de ţoc individuali.

Pornind de la unele ipoteze care definesc modelul nuclear al atomului precum şi de la unele condiţii experimentale privind grosimea stratului împrăştietor şi distribuţia nucleelor în acest strat, Rutherford stabileşte funcţia de distribuţie a particulelor α difuzate sub diferite unghiuri de deviaţie θ. Astfel, el presupune că :

- atomul se compune dintr-un nucleu de dimensiuni foarte mici în care este concentrată sarcina pozitivă şi aproape toată masa şi din electroni care se rotesc în jurul nucleului.

- masa electronului fiind foarte mică în raport cu cea a particulei α, devierea acestora nu poate fi pusă pe seama interacţiunii cu electronii.

- distanţa dintre două nuclee vecine ale foiţei difuzante este mai mare decît p_0, distanţă pentru care se consideră că particula α trece, practic nedeviată.

- stratul difuzant se consideră foarte subţire astfel încît numărul de particule α difuzate de mai multe ori să fie cît mai mic posibil.

Să considerăm un fascicul paralel de particule α şi să notăm cu n_0 numărul de particule care trec în unitatea de timp prin unitatea de suprafaţă a foiţei difuzante, aceasta avînd N nuclee pe unitatea de volum (fig.III.4.a). Considerăm o secţiune prin fascicul şi delimităm un element de suprafaţă avînd aria $dS = 2\pi\,|pdp|$ definită în jurul unui singur nucleu (fig.III.4). Numărul de particule α care traversează această suprafaţă şi sînt deviate sub un unghi cuprins între θ şi $\theta + d\theta$, va fi :

$$d n_0 = n_0 \, dS = 2\pi n_0 /p.dp/ \qquad \text{III.7}$$

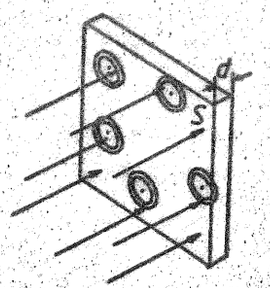


Fig.III.4.a

Diferenţiind relaţia III.6 obţinem pentru produsul /p dp/ expresia :

$$/p\ dp/ = \frac{b^2}{16} \cdot \frac{\sin\Theta\, d\Theta}{\sin^4 \frac{\Theta}{2}} .$$

In calcule am folosit transformarea $\sin\Theta = 2 \sin\frac{\Theta}{2}\cos\frac{\Theta}{2}$.

Inlocuind în III.7, obţinem :

$$d n_\Theta = \frac{b^2}{16} n_0 \frac{d\Omega}{\sin^4 \frac{\Theta}{2}} \qquad \text{III.8}$$

unde $d\Omega = 2\pi \sin\Theta \, d\Theta$

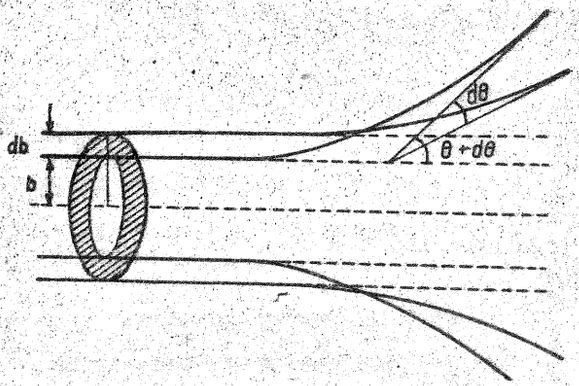


Fig.III.4

Secţiunea eficace diferenţială a procesului de difuzie se defineşte astfel :

$$\sigma(\Theta) = \frac{d n_\Theta}{n_0} \cdot \frac{1}{d\Omega}$$

deci, ţinînd seama de III.8,

$$\sigma(\Theta) = \frac{b^2}{16} \cdot \frac{1}{\sin^4 \frac{\Theta}{2}} \qquad \text{III.9.a}$$

sau

$$\sigma(\Theta) = \frac{1}{16}\left[\frac{zz' e^2}{4\pi\varepsilon_0 \cdot W_c}\right]^2 \cdot \frac{1}{\sin^4 \frac{\Theta}{2}} \qquad \text{III.9}$$

unde $W_c = \frac{m v_\infty^2}{2}$ este energia cinetică iniţială a particulei α.

Aceasta este formula lui Rutherford pentru secţiunea eficace de ciocnire a particulelor α ($z' = 2$) cu nucleu considerate punctuale şi infinit de grele (în repaus).

Relaţia III.8 dă numărul de particule α difuzate, sub un unghi cuprins între Θ şi $\Theta + d\Theta$, de către un singur nucleu. Să calculăm, în continuare, numărul de particule α difuzate, în acelaşi interval unghiular, de unitatea de suprafaţă a foiţei difuzante avînd grosimea d. Numărul de particule α care traversează suprafaţa S a foiţei (secţiunea fasciculului) şi sînt difuzate, de către toate nucleele, sub un unghi cuprins între Θ şi $\Theta + d\Theta$, va fi :

$$dn = S \cdot d \cdot N \cdot n_0 \frac{b^2}{16} \frac{d\Omega}{\sin^4 \frac{\Theta}{2}} . \qquad \text{III.10}$$

iar numărul de particule difuzate de unitatea de suprafaţă în acelaş interval unghiular este :

$$\frac{dn}{S} = n_0 \cdot N \cdot d \cdot \frac{b^2}{16} \frac{d\Omega}{\sin^4 \frac{\Theta}{2}} .$$

Numărul de nuclee din unitatea de volum este $N = \frac{N_A}{M_A} \cdot \rho$, unde N_A este numărul lui Avogadro, M_A - masa atomică a foiţei iar ρ - densitatea ei. Inlocuind expresia lui b, obţinem :

$$\frac{dn}{S} = n_0 \frac{N d}{16}\left[\frac{zz' e^2}{4\pi\varepsilon_0 W_c}\right]^2 \cdot \frac{d\Omega}{\sin^4 \frac{\Theta}{2}} . \qquad \text{III.11}$$

Secţiunea eficace a procesului de difuzie datorită nucleelor dintr-un volum corespunzător unităţii de suprafaţă este :

$$\sum(\Theta) = \frac{d n_\Theta}{S\, n_0\, d\Omega} = \frac{N d}{16}\left[\frac{zz' e^2}{4\pi\varepsilon_0 W_c}\right]^2 \cdot \frac{1}{\sin^4 \frac{\Theta}{2}} . \qquad \text{III.12}$$

Ecuaţia III.12 este o altă variantă a formulei lui Rutherford pentru difuzia particulelor α în cîmpul coulombian al nucleelor.

Ecuaţia III.10 dă numărul dn de particule difuzate, după trecerea prin foiţă, în spaţiul cuprins între două conuri a căror axă comună este axa fasciculului de particule α incidente şi al căror vîrf comun se află pe foiţa difuzantă. Conurile fac cu axa comună, unghiurile θ şi $\theta + d\theta$ (fig.III.5). Această ecuaţie nu este însă adecvată pentru o verificare experimentală.

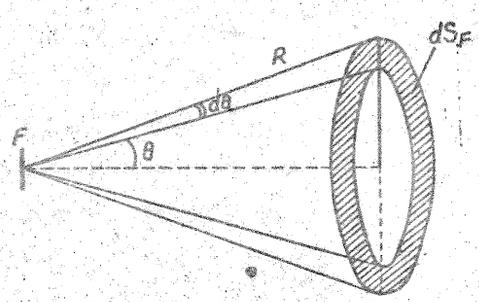


Fig.III.5

Dacă în calea particulelor α difuzate vom aşeza un ecran fluorescent, de sulfură de zinc, situat perpendicular pe axa conurilor, cele dn particule vor produce scintilaţii pe o suprafaţă inelară, plană, definită de intersecţia celor două conuri cu ecranul fluorescent. Dacă în loc de placă fluorescentă considerăm o sferă fluorescentă de rază R, avînd centrul pe foiţa difuzantă, cele dn particule vor cădea pe o zonă sferică inelară a cărei arie este $dS_F = 2\pi R^2 \sin\theta\, d\theta$. Pe unitatea de suprafaţă a acestei zone vor cădea n_F particule, deci

$$n_F = \frac{dn}{dS_F} = \frac{\dfrac{S\,N\,n_0 d}{I_0}\left[\dfrac{zz'e^2}{4\pi\varepsilon_0 W_c}\right]^2 \cdot \dfrac{2\pi \sin\theta\, d\theta}{\sin^4\dfrac{\theta}{2}}}{2\pi R^2 \sin\theta\, d\theta}$$

Rezultă

$$n_F = \frac{N I_0 d}{16 R^2}\left[\frac{zz'e^2}{4\pi\varepsilon_0 W_c}\right]^2 \cdot \frac{1}{\sin^4\dfrac{\theta}{2}} \qquad \text{III.13.a}$$

unde $I_0 = S\,n_0$ este intensitatea fasciculului incident de particule α. Pentru o anumită probă difuzantă (un Z dat)

$$n_F \cdot \sin^4\frac{\theta}{2} = \text{const.} \qquad \text{III.13}$$

Această relaţie care reprezintă tot formula lui Rutherford a fost verificată experimental, confirmînd astfel modelul nuclear al atomului.

Toate mărimile din membrul I se pot determina experimental. Numărul scintilaţiilor pentru diferite valori ale unghiului de deviaţie θ, s-a constatat că, în limita erorilor experimentale, produsul din primul membru al relaţiei III.13 este constant.

Experienţele asupra difuziei particulelor α, efectuate în laboratorul lui Rutherford între anii 1913 - 1920 de către Marsden, Geiger, Chadwick etc., experienţe bazate pe considerente teoretice date de Rutherford, confirmă ipoteza că sarcina pozitivă din atom se găseşte concentrată într-un volum de rază mai mică decît 10^{-14} m, spaţiu în care se găseşte, de altfel, concentrată aproape toată masa atomului. In jurul acestui nucleu pozitiv, încărcat cu sarcina + Ze, se găsesc Z electroni distribuiţi în tot volumul ocupat de atom.

Un asemenea sistem de sarcini nu se poate găsi în echilibru stabil dacă sarcinile sînt imobile. De aceea Rutherford presupune că electronii se mişcă în jurul nucleului central, analog cu planetele sistemului solar, descriind traiectorii închise.

Chadwick a utilizat formula lui Rutherford pentru determinarea numărului atomic Z a mai multor elemente folosite drept foiţe difuzante (ţinte) şi a găsit valori foarte apropiate de cele cunoscute astăzi. In tabelul III.1 dăm cîteva rezultate ale acestor experimente.

Tabelul III.1

Element	Număr atomic Z	Valorile lui Z găsite de Chadwick
Cu	29	29,3
Ag	47	46,3
Pt	78	77,4

In 1925, Rutherford şi Chadwick au folosit drept proiectile, particule α emise de surse radioactive, cu energia de cîţiva MeV şi au determinat, pentru prima dată, raza nucleară. Ei au găsit că la distanţe de ordinul de mărime a 10^{-15} m, difuzia particulelor α nu se mai supune formulei lui Rutherford. Aceasta a fost, de fapt, prima indicaţie privind existenţa forţelor nucleare (forţe de scurt parcurs) între particulele α şi nucleele atomice.

Modelul atomic elaborat de Rutherford prezintă o serie de neajunsuri între care menţionăm faptul că nu a reuşit să explice mecanismul prin care atomii emit spectre de linii. Astfel în modelul atomic al lui Rutherford, mişcarea electronului în jurul nucleului este supusă legilor mecanicii şi electrodinamicii clasice. Conform acestei teorii, electronul şi deci atomul, ar trebui să emită radiaţie cu o distribuţie continuă de energie. Această emisie ar duce la micşorarea energiei proprii a electronului şi ca urmare acesta ar trebui să se mişte pe o spirală căzînd, în final, pe nucleu. Aceste concluzii nu sînt în concordanţă cu experienţa care arată că spectrele emise de atom sînt spectre de linii iar atomii sînt sisteme stabile.

Depăşirea acestor dificultăţi, alături de altele, au impulsionat cercetările în direcţia elaborării altor modele care să explice mai bine structura atomului şi procesele de emisie. Un astfel de model care a contribuit în mare măsură la explicarea structurii spectrelor atomice a fost elaborat de Niels Bohr.

3. Modelul atomic elaborat de Niels Bohr

3.1. Spectrul de emisie al atomului de hidrogen

Clasificarea spectrelor elementelor a fost de o mare

importanţă pentru desvoltarea fizicii atomice. Studiul spectrelor emise de atomi a arătat că din ansamblul liniilor emise de un atom dat se pot forma grupe de linii spectrale, numite serii spectrale, care prezintă unele caracteristici şi anume :

- liniile unei serii spectrale pot fi reprezentate printr-o relaţie unică

- diferenţa între două linii vecine ale unei serii se micşorează treptat pe măsură ce λ se micşorează, ajungînd să fie atît de apropiate încît nu pot fi separate spectroscopic decît foarte greu. Fiecare serie este caracterizată de o limită căreia îi corespunde frecvenţa cea mai mare, deci lungimea de undă cea mai mică.

- intensitatea liniilor dintr-o serie scade în mod continuu pe măsură ce ne apropiem de limita seriei.

Stabilirea unei legături între frecvenţa diferitelor linii spectrale a fost făcută pentru prima dată de J.J.Balmer în anul 1885. El a arătat că lungimea de undă a celor 9 linii spectrale ale hidrogenului, cunoscute atunci, pot fi exprimate prin relaţia :

$$\lambda = B \frac{n^2}{n^2 - 4} \; ; \quad B = 3645{,}6 \text{ Å} \; ; \quad n = 3,4,5...$$

J.Rydberg transcrie formula lui Balmer pentru numărul de undă $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$, adică :

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R\left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right] \; ; \quad n = 3,4,5... \qquad \text{III.14}$$

Constanta R, numită constanta lui Rydberg, are valoarea $R = 1{,}09677 \cdot 10^7 \; m^{-1}$.

Tot Rydberg arată, în 1890, că şi liniile spectrale ale altor elemente, în special alcalinele, au numărul de undă dat de relaţia

$$\tilde{\nu} = R\left[\frac{1}{(n' + a)^2} - \frac{1}{(n + b)^2}\right] \; ; \quad n = n'+1,\ n'+2,\ldots$$

unde n' este un număr natural care are aceeaşi valoare pentru o serie spectrală iar a şi b sînt constante empirice, numere subunitare, caracteristice elementului care emite seria respectivă.

Liniile seriei Balmer sînt în vizibil şi ultraviolet. In fig.II..6 prezentăm seria Balmer emisă de atomul de hidrogen.

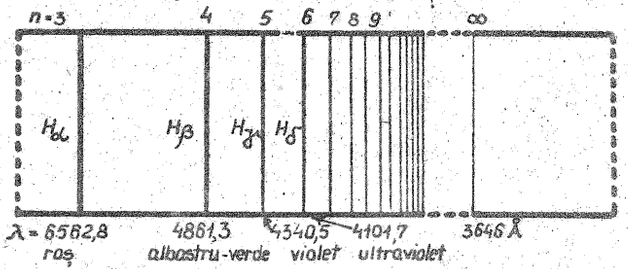


Fig.III.6

Mai tîrziu s-a stabilit şi alte serii spectrale pentru atomul de hidrogen, care se exprimă tot prin formule de tip Balmer, şi anume:

Lyman (1914). . . . . $\tilde{\nu} = R\left[\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2}\right]$; $n = 2,3,\ldots$

Liniile acestei serii sînt situate în ultraviolet.

Paschen (1908) . . . $\tilde{\nu} = R\left[\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2}\right]$; $n = 4,5,\ldots$ infraroşu apropiat

Bracket . . . . . $\tilde{\nu} = R\left[\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2}\right]$; $n = 5,6,\ldots$

Pfund (1924) . . . . $\tilde{\nu} = R\left[\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2}\right]$; $n = 6,7,\ldots$

Humphery . . . . . $\tilde{\nu} = R\left[\frac{1}{6^2} - \frac{1}{n^2}\right]$; $n = 7,8,9,\ldots$

Ultimele trei serii sînt situate în infraroşu.

Analizînd distribuţia liniilor spectrale, Rydberg stabileşte că numerele de undă ale liniilor pot fi reprezentate sub forma unei diferenţe a două funcţii de numerele întregi n şi n',

$$\tilde{\nu} = T_1(n') - T_2(n) . \qquad \text{III.15}$$

Pentru fiecare serie dată, $T_1(n')$ are o valoare constantă iar $T_2(n)$ este variabil. Funcţiile $T_1(n')$ şi $T_2(n)$ se numesc termeni spectrali. In cazul atomului de hidrogen termenul spectral este de forma $T = \frac{R}{n^2}$ iar pentru atomii metalelor alcaline, sau alte elemente complexe, $T = \frac{R}{(n + \Delta)^2}$. Natura reală a termenilor spectrali a putut fi stabilită abia după 30 de ani, de către Bohr. S-a stabilit, de asemenea, că relaţia III.15 exprimă una din legile de bază ale fizicii, o lege căreia i se supune procesul de emisie a radiaţiei.

3.2. Postulatele lui Bohr. Nivele de energie

Relaţia III.14 nu poate fi explicată de modelul atomic al lui Rutherford. Problema a fost rezolvată de Bohr utilizînd teoria cuantică a lui Planck. El arată că spectrele de linii emise de atomi conduc la ideea existenţei unor valori discrete ale energiei acestor atomi. Aceste idei au fost exprimate de Niels Bohr sub forma a două postulate noi :

1. Atomul se poate afla numai în anumite stări de energie bine determinate în care nu emite radiaţie chiar dacă părţile lui încărcate electric se găsesc în mişcare mutuală. Aceste stări sînt numite stări staţionare ale sistemului considerat. Bohr impune, pentru orbitele circulare pe care electronul nu radiază, condiţia ca momentul unghiular să fie constant şi egal cu

multiplu de $\hbar$

$$m_0 v r = n \frac{h}{2\pi} \qquad \text{III.16}$$

unde m_0 este masa electronului, v- viteza, r - raza traiectoriei circulare, h - constanta lui Planck iar n este un număr întreg care ia valorile n = 1,2,3,... numit număr cuantic.

2. La tranziţia atomului dintr-o stare staţionară W_n în altă stare staţionară $W_{n'}$, are loc o emisie de radiaţie ($n > n'$) sau o absorbţie de radiaţie ($n < n'$) monocromatică a cărei frecvenţă este

$$h\nu = W_n - W_{n'}, \qquad \text{III.17}$$

unde W_n şi $W_{n'}$ sînt energiile atomului în starea iniţială şi în starea finală.

Pornind de la aceste postulate, Bohr calculează, pentru atomul de hidrogen şi pentru ionii hidrogenoizi, energia totală a electronului din atom, într-o stare staţionară dată precum şi raza orbitelor staţionare.

Considerăm un sistem format dintr-un nucleu cu sarcina + Ze şi un singur electron care gravitează în jurul nucleului pe traiectorii circulare (pentru hidrogen Z = 1, pentru $He^+ \longrightarrow Z = 2$, pentru $Li^{++} \longrightarrow Z = 3$, etc.). Considerăm, pentru început, că nucleul este fix iar electronul se roteşte în jurul său (masa nucleului foarte mare în raport cu a electronului - axa de rotaţie a sistemului nucleu-electron trece prin nucleu). Asupra electronului în mişcare, în cîmpul coulombian al nucleului, se exercită forţa

$$\vec{F} = - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} \frac{\vec{r}}{r}$$

unde r este distanţa dintre nucleu şi electron (raza orbitei circulare). Fiind o forţă centripetă, putem scrie

$$\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} = \frac{m_0 v^2}{r} . \qquad \text{III.18}$$

Energia potenţială a electronului în cîmpul coulombian al nucleului este

$$W_p = - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} .$$

Din relaţia III.18 obţinem, pentru energia cinetică, expresia :

$$W_c = \frac{m_0 v^2}{2} = \frac{Ze^2}{8\pi\varepsilon_0 r} .$$

Energia totală a electronului pe orbită, este :

$$W_n = W_c + W_p = - \frac{Ze^2}{8\varepsilon_0 \pi r} . \qquad \text{III.19}$$

Eliminînd viteza între relaţiile III.16 şi III.18 obţinem expresia razei orbitelor staţionare :

$$r = \frac{\varepsilon_0 n^2 h^2}{\pi m_0 Z e^2} . \qquad \text{III.20}$$

Rezultă că raza traiectoriei descrisă de electron este cuantificată. Raza primei orbite a atomului de hidrogen (n = 1) este $r_1 = 0{,}53 \cdot 10^{-10}$ m. Ea corespunde, prin ordinul de mărime, previziunilor făcute de teoria cinetică a gazelor.

Inlocuind III.20 în III.19, obţinem :

$$W_n = - \frac{m_0 Z^2 e^4}{8\varepsilon_0^2 n^2 h^2} . \qquad \text{III.21}$$

Rezultă că energia poate lua un şir discret de valori în funcţie de valorile numărului cuantic n; ea este proporţională cu $\frac{1}{n^2}$. Deci energia atomului este cuantificată ; la fiecare valoare a lui n, corespunde un nivel energetic sau o stare staţionară.

Semnul negativ din formula III.21 arată că ea exprimă energia electronului legat în atom. Cînd $n \to \infty$, $r_n \to \infty$, şi $W_n \to 0$ ceea ce corespunde cazului cînd electronul a fost îndepărtat la "infinit" faţă de nucleu, adică la o distanţă la care nu se mai manifestă interacţiunea coulombiană electron-nucleu; electronul este deci liber.

Relaţia III.21 permite să se calculeze energia corespunzătoare fiecărei stări posibile a atomului. Energia electronului pe prima orbită a atomului de hidrogen ($n = 1$, $Z = 1$) este :

$$W_1 = - \frac{m_o e^4}{8 \varepsilon_o^2 h^2} = - 13,59 \text{ eV}$$

Starea atomului corespunzătoare acestei energii a electronului este starea fundamentală.

Viteza electronului pe orbită se exprimă prin relaţia:

$$v = \frac{Z e^2}{2 \varepsilon_o n h} .$$

Pe prima orbită a atomului de hidrogen ($n = 1$, $Z = 1$), viteza electronului este :

$$v = \frac{e^2}{2 h \varepsilon_o} = 2,18.10^6 \text{ m.s}^{-1}$$

deci mică în raport cu viteza luminii.

După cuma s-a amintit, conform modelului lui Bohr, tranziţia atomului dintr-o stare excitată în starea fundamentală sau într-o stare intermediară, este însoţită de emisia unei radiaţii de frecvenţă

$$\nu = \frac{W_n - W_{n'}}{h} .$$

Inlocuind expresia pentru energie (III.21) se găseşte următoarea relaţie pentru numărul de undă

$$\tilde{\nu}_{m^{-1}} = \frac{m_o e^4}{8 \varepsilon_o^2 h^3 c} \left[\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right]$$

sau

$$\tilde{\nu} = R \left[\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right] \qquad \text{III.22}$$

unde s-a notat

$$R = \frac{m_o e^4}{8 \varepsilon_o^2 h^3 c} . \qquad \text{III.22.a}$$

Numărul cuantic n caracterizează starea atomului înainte de a avea loc tranziţia iar n' starea finală a atomului. Pentru fiecare pereche n, n' se emite o radiaţie de o anumită frecvenţă, se emite, cu alte cuvinte, o anumită linie spectrală.

Valoarea numărului cuantic n' dă tipul seriei iar valorile numărului cuantic n dau liniile dintr-o serie.

Relaţia III.22 este analoagă cu cea stabilită de către Balmer pe baza datelor experimentale existente în vremea aceea. Calculul dă pentru R o valoare foarte apropiată de cea găsită de Balmer pentru constanta lui Rydberg. Din teoria lui Bohr rezultă

$$R = 1,09737.10^7 \text{ m}^{-1}$$

iar după Balmer

$$R = 1,09677.10^7 \text{ m}^{-1}$$

Concordanţa între valoarea experimentală a constantei R şi valoarea teoretică, constituie confirmarea teoriei lui Bohr.

Dînd valori lui n' regăsim seriile spectrale ale atomului de hidrogen identificate pe baza unui studiu sistematic al spectrului emis de hidrogen, ceea ce reprezintă o dovadă a valabilităţii teoriei lui Bohr. Seriile spectrale ale hidrogenului sînt reprezentate în figura III.7.

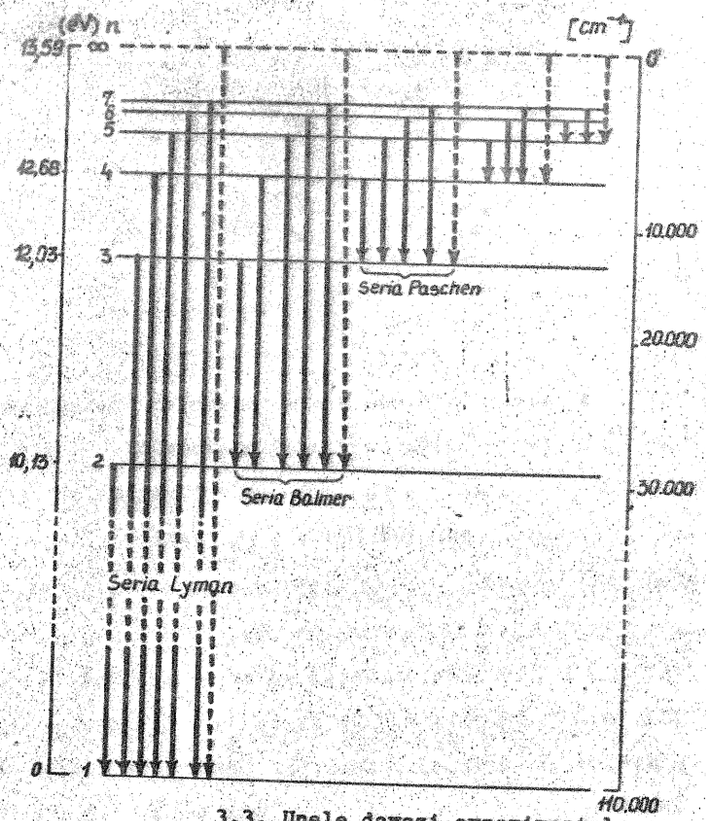


Fig.III.7

3.3. Unele dovezi experimentale ale nivelelor de energie

Dacă atomul, în starea fundamentală, primeşte energie din afară, trece în stări excitate corespunzătoare numărului cuantic n = 2,3,4..., care se caracterizează printr-un anumit timp de viaţă medie. Revenind în starea iniţială, el cedează energia de excitare pe care o putem exprima prin relaţia :

$$(h\nu)_n = W_n - W_1 .$$

Inlocuind expresia pentru energia electronului (III.21), se obţine:

$$(h\nu)_n = \frac{m_0 Z^2 e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}\left[1 - \frac{1}{n^2}\right] \qquad \text{III.23}$$

În tabelul III.2 sînt prezentate valorile energiei electronului pe diferite orbite şi energia de excitare a atomilor - energia nivelelor electronice - definite de numărul cuantic principal n, pentru atomul de hidrogen.

Tabelul III.2

Nr.cuantic principal	Energia W_n (eV)	Energia nivelului $(h\nu)_n$ (eV)
1	- 13,59	0
2	- 3,38	10,15
3	- 1,50	12,03
4	- 0,85	12,68
5	- 0,54	12,99
6	- 0,37	13,16
7	- 0,28	13,25
.	.	.
.	.	.
.	.	.
	0	13,59

Excitarea atomilor se poate realiza prin mai multe metode ; excitarea prin bombardare cu electroni de energie bine determinată, excitare sub acţiunea luminii - excitaţie optică -, excitare termică etc. Cel mai frecvent se foloseşte excitarea prin bombardament electronic.

Se constată că atîta timp cît energia dată atomilor de hidrogen este mai mică decît 10,15 eV, nu au loc procese de absorbţie şi deci nu se emite radiaţie. Cînd energia atinge această valoare, atomii pot fi excitaţi pe nivelul W_2. Trecînd în starea fundamentală, aceştia vor emite radiaţie monocromatică determinînd, în spectru, prima linie din seria Lyman. Lungimea de undă a radiaţiei emise este egală cu aceea a radiaţiei excitatoare; se spune că are loc o tranziţie la rezonanţă. Această linie se numeşte linie de rezonanţă (tranziţia de la prima stare excitată la starea funda-

mentală). Dacă excitarea atomilor se face prin bombardare cu electroni accelerați, atunci, din relația :

$$h\nu_r = e V_r$$

putem determina potențialul de rezonanță V_r care, pentru atomul de hidrogen, are valoarea $V_r = 10,15$ V.

Dacă energia dată atomului crește, acesta trece pe nivelele superioare, iar cînd este egală cu 13,59 eV, se produce ionizarea atomilor de hidrogen. Potențialul necesar accelerării electronilor care excită atomul pînă la starea de ionizare poartă denumirea de potențial de ionizare și este legat de energia emisă la tranziția atomului din această stare de excitare în starea fundamentală, prin relația :

$$e V_i = h\nu_i .$$

Pentru atomul de hidrogen, potențialul de ionizare este $V_i = 13,59$ V

Determinarea, pe cale experimentală, a potențialelor de excitare și ionizare ale atomilor constituie dovezi convingătoare ale modelului cuantic al atomului.

3.3.a. Determinarea primului potențial de excitare (potențial de rezonanță) la atomi de mercur prin metoda Franck și Hertz

Existența stărilor cuantice și a tranzițiilor între aceste stări a fost demonstrată experimental de Franck și Hertz în anul 1914. Ei au folosit un tub de sticlă (tub electronic) prevăzut cu un catod de oxid, încălzit (C), care emite electroni, două grile succesive, depărtate, legate împreună la un potențial pozitiv față de catod și o placă P situată foarte aproape de grila G_2 (fig.III.8). Placa P este legată tot la un potențial pozitiv față de catod

dar mai mic cu aproximativ 0,5 V decît cel de la grilă.

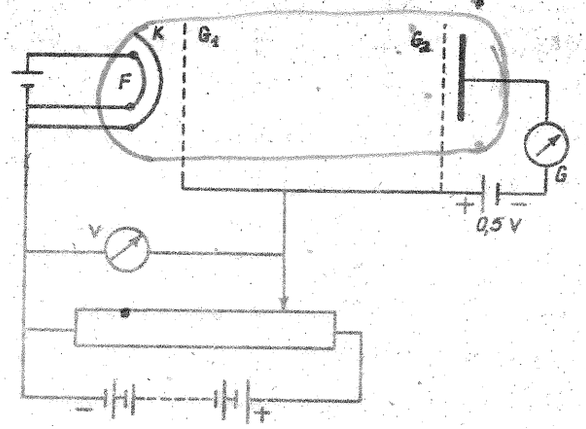


Fig.III.8

In tub se introduce, sub vacuum, o cantitate mică de mercur și pentru a mări densitatea vaporilor de mercur, se încălzește tubul, cu ajutorul unui cuptor, la 100° C. Catodul de oxid este slab încălzit pentru ca să emită un număr mic de electroni, evitîndu-se în felul acesta apariția sarcinii spațiale și posibilitatea excitării gazului cu lumina ultravioletă emisă de filament.

In spațiul dintre catod și grila G_1 are loc accelerarea electronilor emiși de catod, iar între grila G_2 și placă există un cîmp întîrzietor pentru electroni. Intre cele două grile, cîmpul electric este nul.

Variind diferența de potențial accelerătoare și măsurînd curentul anodic cu galvanometrul (G), se obține o curbă de forma indicată în fig.III.9 care se explică în felul următor : atît timp cît diferența de potențial grilă-catod este mai mică decît potențialul corespunzător primului nivel excitat, electronii vor suferi ciocniri elastice cu atomii gazului și vor ajunge în mare parte la placă. Dacă diferența de potențial grilă-catod

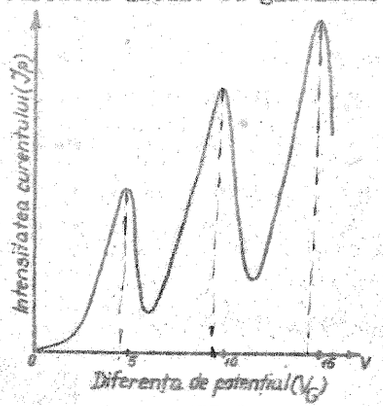


Fig.III.9

depăşeşte potenţialul primului nivel excitat, electronii pot produce excitarea atomilor de gaz prin ciocnirea cu aceştia, pierzînd cea mai mare parte din energie (4,9 eV). Electronii astfel încetiniţi, nu mai pot străbate distanţa dintre grilă şi placă unde acţionează cîmpul electric întîrzietor; ei sînt frînaţi iar curentul electric din circuitul plăcii, datorat electronilor, măsurat cu galvanometrul G, se micşorează trecînd printr-un minim.

Dacă diferenţa de potenţial grilă-catod este mai mare decît 4,9 eV, curentul de placă va creşte din nou; electronii, după ce au suferit ciocniri neelastice, rămîn cu o cantitate mai mare de energie astfel încît ei pot străbate distanţa grilă-placă unde acţionează cîmpul electric întîrzietor, dat de diferenţa de potenţial de 0,5 V. Cînd diferenţa de potenţial de accelerare ajunge să fie de două ori mai mare decît potenţialul de rezonanţă, se pot produce două ciocniri neelastice, succesive. Electronii, cedînd întreaga energie, nu vor mai ajunge la placă şi curentul de placă va trece printr-un nou minim. Diferenţa între două valori succesive ale diferenţei de potenţial grilă-catod, pentru care se obţine un minim al curentului de placă, este egală cu potenţialul de rezonanţă. Deci pentru atomii de mercur, potenţialul de rezonanţă este 4,9 V.

Montajul experimental cu două grile (fig.III.8) prezintă avantajul că marea majoritate a ciocnirilor electron-atom se produc în spaţiul dintre grile unde cîmpul electric este zero. In aceste condiţii, toţi electronii care suferă ciocniri neelastice ajung la grila G_2 fără să mai fie accelerati şi dacă au energia mai mică decît 0,5 eV, nu mai ajung la placa P.

Dacă grila G_1 n-ar exista, electronii care au cedat energie, continuă să fie accelerati pînă la grila G_2 şi mulţi dintre ei ar reuşi să ajungă la placă, fapt pentru care minimele curentului ar fi

mai aplatizate. Folosind tuburi cu două grile, s-au putut determina potenţiale care diferă prin fracţiuni de volt.

Metoda descrisă mai sus poate fi folosită şi pentru determinarea nivelelor superioare de excitare ale atomilor lucrînd însă în condiţii adecvate privind presiunea gazului din tub şi energia de accelerare a electronilor.

3.3.b. Determinarea potenţialului de ionizare

In procesele de interacţiune a atomilor cu particule rapide sau cu fotoni de energie corespunzătoare, pot fi expulzaţi, din atomi, electroni şi se formează ioni. Să presupunem că procesul de ionizare are loc prin bombardarea atomilor cu particule rapide de masă m, viteză v_0 şi energie minimă necesară pentru a produce ionizarea (W_0). In acest caz putem considera procesul de ionizare ca o ciocnire plastică între două "sfere", una din ele (atomul) fiind fixă. Intr-un astfel de proces se respectă legile de conservare a energiei şi impulsului :

$$\begin{aligned} W_0 &= e V_i + W_c \\ m v &= (m + M) \cdot v_c \end{aligned} \qquad \text{III.24}$$

unde W_c este energia cinetică a centrului de masă al sistemului format din atomul bombardat şi particula ionizată iar V_i este potenţialul de ionizare al atomului. Din relaţiile III.24 rezultă:

$$W_0 \cdot \frac{M}{m + M} = e V_i \qquad \text{III.24.a}$$

Dacă ionizarea se produce prin bombardament electronic, masa electronului este neglijabil de mică faţă de masa atomului şi relaţia

III.24.a devine :

$$W_o = e\ V_i$$

Deci energia minimă a electronului care ionizează este, practic, egală cu energia de ionizare a atomului.

Din cele de mai sus rezultă că apariţia ionilor pozitivi ai unui gaz în cazul bombardării acestuia cu electroni de anumite viteze, este un indiciu că potenţialul de accelerare al electronilor a ajuns să fie egal cu potenţialul de ionizare al gazului, iar determinarea potenţialului de ionizare se reduce la determinarea acestui potenţial de accelerare. Schema unei instalaţii folosită pentru determinarea potenţialului de ionizare este prezentată în

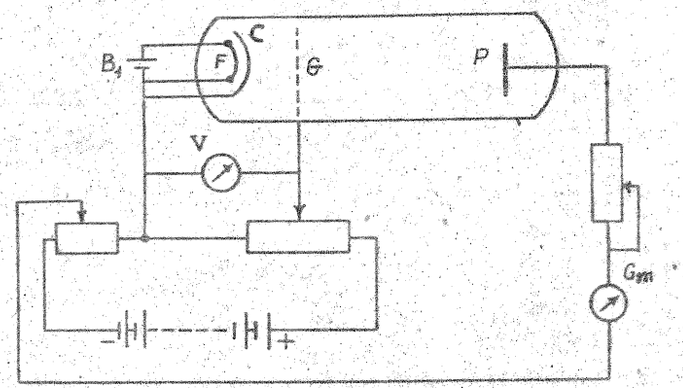


Fig.III.10

fig.III.10. Gazul de studiat se introduce, la presiune scăzută, într-un tub de sticlă prevăzut cu un catod încălzit C care serveşte ca sursă de electroni, o grilă G pozitivă faţă de catod, aşezată aproape de acesta, care serveşte la accelerarea electronilor şi placa P, negativă faţă de catod, utilizată la captarea ionilor pozitivi. Distanţa grilă- catod şi presiunea gazului se aleg în aşa fel încît în spaţiul C-G probabilitatea ciocnirilor să fie foarte

mică. Diferenţa de potenţial catod- placă se obţine cu ajutorul unui montaj potenţiometric, alimentat de la o baterie de acumulatori. Curentul de placă, datorită ionilor pozitivi, se măsoară cu galvanometrul G_m .

Intre catod şi grilă, electronii sînt acceleraţi. Dacă se consideră că ei sînt emişi de catod cu energia termică neglijabilă, cînd ajung la grilă vor avea energia cinetică

$$1/2\ m_o\ v^2 = e\ V_G$$

V_G- fiind diferenţa de potenţial grilă-catod. Electronii care trec prin ochiurile grilei vor fi frînaţi în spaţiul grilă-placă; placa P fiind legată la un potenţial negativ faţă de catod şi cu atît mai mult faţă de grilă, va respinge electronii spre aceasta. Curentul măsurat de galvanometrul G_m va fi foarte mic. In cazul cînd diferenţa de potenţial grilă-catod V_G va fi egală sau mai mare decît potenţialul de ionizare V_i, între grilă şi placă, electronii vor putea produce ionizări. Ionii pozitivi care apar sînt acceleraţi către placa P şi neutralizaţi de aceasta iar curentul electric datorită ionilor, măsurat cu galvanometrul G_m va creşte brusc.

In fig.III.11 este prezentat curentul I_p măsurat cu galvanometrul G_m cînd între grilă şi catod se aplică o diferenţă de potenţial crescătoare. In cazul cînd tubul este umplut cu neon, la V_G = 21 V se obţine o creştere rapidă a curentului ceea ce arată că s-a ajuns la

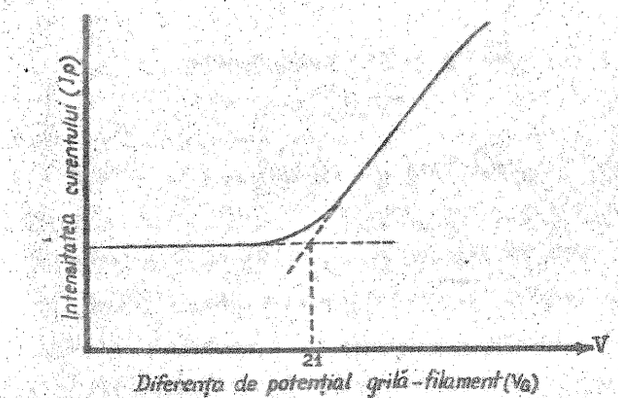


Fig.III.11

condiţia $V_G = V_c$. In cazul argonului, curentul începe să crească rapid la $V_G = 15$ V.

Erorile sistematice provocate de apariţia electronilor secundari în urma bombardamentului ionic al plăcii şi al efectului fotoelectric datorită radiaţiei X moi, emisă prin frînarea electronilor în materialul grilei, se pot înlătura prin introducerea celei de a doua grile G_2, între prima grilă G_1 şi placa P, în apropierea plăcii P(fig. III.11.a). Grila G_2 şi placa P se leagă la un potenţial întîrzietor (negativ faţă de C) iar între placa P şi grila G_2 se aplică o diferenţă de potenţial mai mică de 0,5 V care polarizează placa în raport cu G_2. Cu ajutorul acestei diferenţe de potenţial se înlătură curentul electric datorită electronilor care apar prin emisie secundară, fără să influenţeze, practic, valoarea potenţialului grilei G_1 pentru care placa colectează ionii pozitivi.

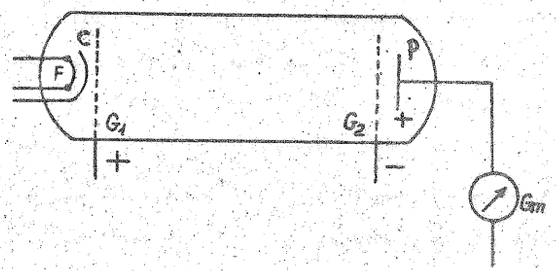


Fig.III.11.a

3.3.c. Corecţia pentru masa finită a nucleului

La calculul energiei electronului pe orbită, Bohr a considerat, iniţial, că masa nucleului este infinit de mare în raport cu masa electronului şi deci nucleul a fost considerat fix. Această ipoteză este valabilă doar într-o primă aproximaţie; riguros, trebuie să considerăm că sistemul nucleu-electron se mişcă în jurul unei axe ce trece prin centrul comun de greutate. Presupunem deci că atomul de hidrogen sau un ion hidrogenoid, sistem format

dintr-un electron de masă m_o şi un nucleu de masă M, se roteşte cu viteza unghiulară ω în jurul centrului de greutate (fig.III.12). Nucleul descrie o traiectorie circulară de rază x iar electronul, de rază y. Din definiţia centrului de masă rezultă

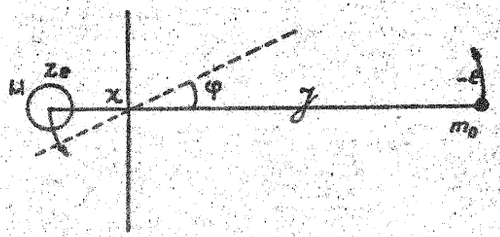


Fig.III.12

$$M x = m_o y \qquad \text{III.25}$$

deci

$$\frac{y}{x} = \frac{M}{m_o} \quad \text{sau} \quad \frac{x + y}{x} = \frac{M + m_o}{m_o} .$$

Notînd $r = x + y$, se obţine

$$y = r \cdot \frac{M}{m_o + M} \quad \text{şi} \quad x = r \cdot \frac{m_o}{M + m_o} . \qquad \text{III.26}$$

Momentul cinetic total este

$$p = m_o \omega y^2 + M \omega x^2 .$$

Ţinînd seama de expresiile (III.26) obţinem :

$$p = \omega r^2 \frac{m_o M}{M + m_o} = \mu \omega r^2 \qquad \text{III.27}$$

unde μ este masa redusă a sistemului. Deci în expresia momentului cinetic al electronului pe orbită ($m_o \omega r^2$) se înlocuieşte masa electronului cu masa redusă a sistemului. Aceeaşi substituţie trebuie s-o facem şi în expresia energiei :

$$W_n = - \frac{Z^2 e^4}{8 \varepsilon_o^2 n^2 h^2} \cdot \frac{M m_o}{M + m_o} \qquad \text{III.28}$$

şi a numărului de unde :

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{Z^2 e^4 \mu}{8 \varepsilon_o^2 h^3 c} \left[\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right] .$$

Pentru constanta lui Rydberg rezultă :

$$R = \frac{e^4}{8\varepsilon_o^2 h^3 c} \cdot \frac{M m_o}{(M + m_o)} \qquad \text{III.28.a}$$

3.4. Spectrul de emisie al ionilor hidrogenoizi. (Heliu ionizat)

Teoria lui Bohr dă rezultate satisfăcătoare şi în cazul ionilor hidrogenoizi (ioni care au învelişul electronic format dintr-un singur electron ca şi atomul de hidrogen). Formula care dă numerele de undă ale liniilor spectrale conţine în plus, faţă de cazul hidrogenului, Z^2. Folosind formula generalizată

$$\tilde{\nu} = R Z^2 \left[\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right] \qquad \text{III.29}$$

obţinem, pentru $Z = 2$, spectrul heliului ionizat, pentru $Z = 3$ spectrul litiului dublu ionizat etc. Pentru cazul heliului ionizat, formula (III.29) devine :

$$\tilde{\nu} = 4 R_{He} \left[\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right] \quad ; \quad R_{He} = \frac{e^4}{8\varepsilon_o^2 h^3 c} \cdot \frac{m_o M_{He}}{m_o + M_{He}} .$$

Pentru $n' = 1$ şi $n = 2,3,4,...$ se obţine o serie de linii din ultraviolet

$$\tilde{\nu} = 4 R_{He} \left[\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right] .$$

Pentru $n' = 2$ şi $n = 3,4,...$ se obţine seria

$$\tilde{\nu} = 4 R_{He} \left[\frac{1}{1^2} - \frac{1}{(\frac{n}{2})^2} \right] .$$

Rezultă că pentru valorile pare ale lui n se obţin linii care sînt foarte apropiate de liniile din seria Lyman a hidrogenului. Acelaşi

lucru se observă şi la seria

$$\tilde{\nu} = 4 R \left[\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right] = R \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{(\frac{n}{2})^2} \right] \qquad \text{III.30}$$

care se numeşte seria lui Pickering. Liniile ei, pentru valori pare ale lui n, sînt puţin deplasate faţă de liniile din seria Balmer a hidrogenului. Dăm mai jos, pentru comparaţie, cîteva linii din cele două serii (fig.III.12.a şi Tabelul III.3)

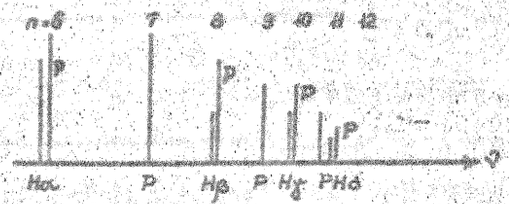


Fig.III.12.a

Tabelul III.3

Balmer		Pickering		
Nr.cuantic	λ(nm)	Nr.cuantic	λ(nm)	Domeniu spectral
n = 3	656,28	n = 6	656,1	(roşu)
n = 4	486,13	n = 8	485,9	(verde)
n = 5	434,04	n = 10	433,8	(albastru)
n = 6	410,17	n = 12	410,0	(violet)

Dacă se determină valoarea numerică a constantei lui Rydberg din valorile empirice ale lungimilor de undă ale seriei Balmer şi din liniile heliului ionizat, se obţine :

$$R_H = 1,09677 \cdot 10^7 \ m^{-1}$$

$$R_{He} = 1,09722 \cdot 10^7 \ m^{-1}$$

Raportul lor este

$$R_H/R_{He} = 0{,}99959$$

ceea ce este în concordanţă cu deplasarea liniilor, menţionată mai sus.

4. Modelul atomic Bohr-Sommerfeld nerelativist

O generalizare a modelului planetar al atomului a fost făcută de Sommerfeld, care înlocuieşte orbitele circulare din modelul lui Bohr cu orbite eliptice. El consideră că nucleul se găseşte într-un focar al elipsei descrise de electron. Această generalizare introduce variabile noi în mişcarea electronului pe orbită. In acest caz, condiţia lui Bohr de cuantificare nu este suficientă pentru a alege, din toate elipsele posibile, pe cele care corespund stărilor staţionare ale atomului.

Se ştie că dacă un sistem mecanic cu i grade de libertate este reprezentat cu ajutorul coordonatelor generalizate q_i şi a impulsurilor generalizate $p_i = \frac{\partial W_c}{\partial \dot{q}_i}$ unde W_c este energia cinetică a sistemului, sînt staţionare numai stările care satisfac condiţiile :

$$\oint p_i \, dq_i = n_i \, h \qquad \text{III.31}$$

Integrala se extinde asupra întregului domeniu de variaţie a variabilei q_i. In cazul unei orbite circulare, condiţiile (III.31) se reduc la condiţia lui Bohr amintită mai sus, deoarece mişcarea pe cerc este o mişcare cu un singur grad de libertate.

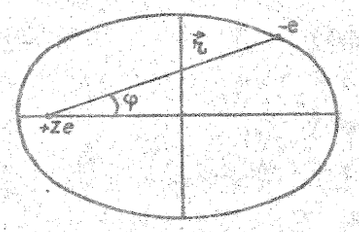


Fig.III.13

Mişcarea pe o orbită eliptică plană este o mişcare cu două grade de libertate; pentru reprezentarea ei ne servim de coordonatele polare r şi φ (fig.III.13), cele două variabile

satisfăcînd relaţia :

$$r = \frac{a(1-\varepsilon^2)}{1+\varepsilon\cos\varphi} \qquad \text{III.32.a}$$

unde a este semiaxa mare a elipsei iar ε este excentricitatea ei. De aceea, conform condiţiilor (III.31), vor fi staţionare numai acele orbite eliptice pentru care sînt satisfăcute condiţiile :

$$\int_0^{2\pi} p_\varphi \, d\varphi = n_\varphi \, h \quad \text{şi} \quad \oint p_r \, dr = n_r \, h \, . \qquad \text{III.31.a}$$

Numerele întregi n_φ şi n_r se numesc numere cuantice, azimutal şi respectiv radial. Pornind de la acest model, să găsim relaţia care dă energia stărilor staţionare şi să vedem ce aduce nou acest model faţă de modelul lui Bohr. Presupunem, în primă aproximaţie, că nucleul (care este situat în unul din focarele elipsei) este fix. Conform legii a II-a a lui Kepler, raza vectoare r descrie, în intervale de timp egale, arii egale deci momentul cinetic păstrează în tot timpul mişcării o valoare constantă ($p_\varphi = \text{const}$) Prima condiţie de cuantificare dă, ca şi în cazul orbitelor circulare,

$$p_\varphi = m_0 r^2 \dot{\varphi} = n_\varphi \cdot \hbar \, . \qquad \text{III.32}$$

In a doua condiţie de cuantificare, integrala trebuie extinsă la întregul domeniu de variaţie a lui r, adică de la r_{min} (periheliu) la r_{max} (afeliu) şi din nou la r_{min}.

După efectuarea integralelor se obţine [x] :

$$1-\varepsilon^2 = \frac{n_\varphi^2}{(n_\varphi + n_r)^2} = \frac{n_\varphi^2}{n^2} \qquad \text{III.33}$$

---

[x] - Max Born - Fizică atomică, Editura ştiinţifică, Bucureşti, 1973, p.526

- Ştefan Mussalu - Fizică atomică, Ed.did.şi ped, Bucureşti, 1980, p.93

unde $n = n_\varphi + n_r$ este numărul cuantic principal şi ia valorile $n = 1,2,\ldots$ Rezultă că valorile excentricităţii ε a elipsei sînt limitate, valoarea ei depinzînd de două numere cuantice, n_r şi n_φ.

Să calculăm energia unei stări staţionare precum şi semiaxele elipsei. Energia cinetică o scriem sub forma :

$$W_c = \frac{m_o}{2}\left(\dot{r}^2 + r^2\dot{\varphi}^2\right)$$

sau, ţinînd seama de III.32.a şi notînd $p = a(1-\varepsilon^2)$

$$W_c = \frac{m_o}{2}\left[\frac{p^2\varepsilon^2\dot{\varphi}^2\sin^2\varphi}{(1+\varepsilon\cos\varphi)^4} + \frac{p^2\dot{\varphi}^2}{(1+\varepsilon\cos\varphi)^2}\right].$$

După unele calcule simple şi folosind condiţia de cuantificare III.32, expresia energiei cinetice devine :

$$W_c = \frac{n_\varphi^2 h^2}{8\pi^2 m_o p^2}\left[1 + 2\varepsilon\cos\varphi + \varepsilon^2\right]. \qquad \text{III.34}$$

Energia potenţială este :

$$W_p = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_o r} = -Ze^2\frac{(1+\varepsilon\cos\varphi)}{4\pi\varepsilon_o p}. \qquad \text{III.35}$$

iar energia totală

$$W_n = W_c + W_p = \frac{n_\varphi^2 h^2}{8\pi^2 m_o p^2}\left(1 + 2\varepsilon\cos\varphi + \varepsilon^2\right) - \frac{Ze^2(1+\varepsilon\cos\varphi)}{4\pi\varepsilon_o p}.$$

Ţinînd seama de faptul că $W_n = W_c + W_p = \text{const.}$, egalăm cu zero suma termenilor care conţin variabila φ şi obţinem

$$\frac{n_\varphi^2 h^2}{8\pi^2 m_o p^2}\,2\varepsilon\cos\varphi - \frac{Ze^2\varepsilon\cos\varphi}{4\pi\varepsilon_o p} = 0$$

sau

$$\frac{p\pi Z m_o e^2}{\varepsilon_o} = n_\varphi^2 h^2.$$

Înlocuind $p = a(1-\varepsilon^2)$ şi $1-\varepsilon^2 = \frac{n_\varphi^2}{n^2}$ obţinem expresia semiaxei mari

$$a = \frac{n^2 h^2 \varepsilon_o}{\pi m_o Z e^2}. \qquad \text{III.36}$$

Aceasta depinde explicit numai de numărul cuantic principal.

Revenind la calculul energiei, avem

$$W_n = \frac{n_\varphi^2 h^2}{8\pi^2 m_o p^2}(1+\varepsilon^2) - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_o p}.$$

După unele calcule simple şi ţinînd seama de expresia semiaxei mari, obţinem :

$$W_n = -\frac{m_o Z^2 e^4}{8 n^2 \varepsilon_o^2 h^2} \quad \text{unde} \quad n = n_\varphi + n_r. \qquad \text{III.37}$$

Cunoscînd relaţia ce leagă semiaxele unei elipse de excentricitate

$$b = a\sqrt{1-\varepsilon^2}$$

şi înlocuind pe $1-\varepsilon^2$ prin valoarea corespunzătoare din relaţia III.33, precum şi valoarea lui a, obţinem, pentru semiaxa mică, expresia :

$$b = n\,n_\varphi\frac{\varepsilon_o h^2}{\pi m_o Z e^2}. \qquad \text{III.38}$$

Semiaxa mică depinde explicit de numerele cuantice n_φ şi n, ambele luînd numai valori mai mari ca zero. Dacă am admite pentru n_φ şi valoarea zero, ar însemna că elipsa degenerează într-o dreaptă ce trece prin nucleu iar electronul se mişcă pe această dreaptă străbătînd nucleul ceea ce nu este posibil, deci $n_\varphi = 1,2,\ldots n$ iar $n_r = 0,1,2,\ldots n-1$.

După cum se vede din relaţiile III.36 şi III.37, atît energia cît şi semiaxa mare depind explicit numai de numărul cuantic principal "n". Relaţia ce dă energia este aceeaşi ca şi în cazul orbitelor circulare staţionare. Aşadar excentricitatea orbitei nu schimbă valorile energiilor stărilor staţionare. Totodată rămîn valabile toate concluziile obţinute la studiul orbitelor circulare

referitoare la spectrul hidrogenului şi al ionilor hidrogenoizi, cu următoarea deosebire: în cazul orbitelor eliptice, fiecărei valori posibile a energiei W_n îi corespund n valori ale momentului cinetic deci n orbite diferite, corespunzătoare valorilor lui n_φ. Aceste stări se numesc stări degenerate.

Să precizăm, de exemplu, orbitele corespunzătoare lui $n = 3$ pentru atomii hidrogenoizi. Există trei posibilităţi şi anume (fig.III.14)

1) $n_\varphi = 3$; $n_r = 0$ $\quad a = b = \frac{9\,a_0}{Z}$ (cerc)

2) $n_\varphi = 2$; $n_r = 1$ $\quad a = \frac{9\,a_0}{Z}$; $b = \frac{6\,a_0}{Z}$; elipsă cu excentricitate $\varepsilon = \sqrt{5/9}$

3) $n_\varphi = 1$; $n_r = 2$ $\quad a = \frac{9\,a_0}{Z}$; $b = \frac{3\,a_0}{Z}$; elipsă cu excentricitate $\varepsilon = \sqrt{8/9}$ (S-a notat cu a_0 raza primei orbite pentru H).

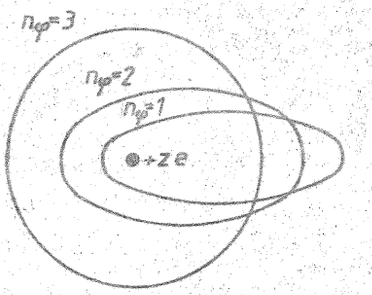


Fig.III.14

Energia electronului care se mişcă pe cele n orbite corespunzătoare valorilor $n_\varphi = 1,2,3,\ldots n$, este aceeaşi atîta timp cît starea nu este perturbată. In cazul unei perturbaţii exterioare, de exemplu un cîmp electric sau magnetic extern, orbitele eliptice corespunzătoare aceleiaşi energii dar avînd excentricităţi diferite, vor fi diferit perturbate, fapt ce duce la modificări în spectru. Acelaşi lucru se întîmplă şi în cazul perturbărilor intraatomice. In cazul atomilor cu mai mulţi electroni

orbitele posibile ale electronilor de valenţă pentru un n dat, sînt perturbate diferit de ceilalţi electroni din atom ceea ce duce, aşa cum vom vedea în paragrafele următoare, la o scindare a unui nivel n în n subnivele cu energii diferite; degenerarea întîlnită la termenii spectrali ai hidrogenului, nu apare la atomii complexi.

5. Modelul relativist al atomului

Studiul spectrului de emisie al hidrogenului, cu aparate spectrale cu o putere de rezoluţie ridicată, a arătat că liniile spectrale sînt formate din mai multe componente foarte apropiate între ele. Sommerfeld (1916) încearcă să explice această structură a liniilor spectrale, admiţînd că viteza electronului pe orbită este destul de mare pentru a nu fi neglijabilă faţă de viteza luminii c. In această ipoteză el consideră că masa electronului nu este constantă (m_0) ci variază cu viteza conform relaţiei

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} .$$

Dacă se ţine seama de variaţia masei cu viteza, studiul mişcării pe elipsă duce la relaţia

$$r = \frac{a(1-\varepsilon^2)}{1 + \varepsilon \cos \sqrt{\varphi}} \qquad \text{III.39}$$

unde s-a notat prin $\sqrt{}$ expresia

$$\sqrt{} = \sqrt{1 - \frac{Z^2 e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 c^2 p_\varphi^2}} .$$

Valoarea lui $\sqrt{}$ diferă puţin de unitate şi traiectoria rămîne aproximativ o elipsă. Ecuaţia care se obţine diferă de ecua-

ţia elipsei neperturbate, prin factorul γ, care este legat de precesia orbitelor ceea ce rezultă din următorul raţionament simplu. Deoarece $\gamma < 1$, electronul care se află la periheliu ($\varphi = 0$) va fi din nou în această poziţie pentru $\gamma\varphi = 2\pi$, adică $\varphi = \frac{2\pi}{\gamma} > 2\pi$. Deci în intervalul de timp în care electronul efectuează o rotaţie completă pe orbită, axa principală a elipsei se va roti cu unghiul

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\gamma} - 2\pi = 2\pi\left(\frac{1}{\gamma} - 1\right)$$

Orbita completă a electronului are aspectul unei elipse care se roteşte în jurul unui focar (efectuează o precesie), sensul de rotaţie al elipsei fiind acelaşi cu sensul mişcării electronului pe orbită (fig.III.15).

Calculul arată că pentru energie se găseşte expresia [x]:

$$W_n = -hc\left[\frac{R\,Z^2}{n^2} + \frac{R\alpha^2 Z^4}{n^4}\left(\frac{n}{n_\varphi} - \frac{3}{4}\right)\right] \qquad \text{III.40}$$

unde

$$\alpha = \frac{e^2}{2\varepsilon_0 h c} = \frac{1}{137{,}03}$$

este constanta de structură fină. Ea reprezintă raportul dintre viteza electronului pe orbita cea mai apropiată de nucleu şi viteza luminii.

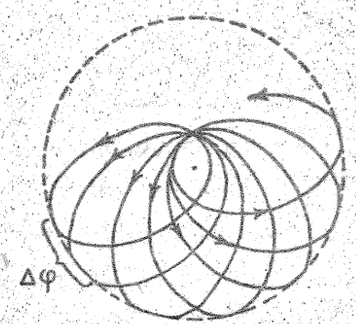


Fig.III.15

Corecţia introdusă de efectul relativist este mică. Pentru starea fundamentală a atomului de hidrogen, de exemplu, ($n = n_\varphi = 1$) această corecţie este de aproximativ 0,001 % şi descreşte repede cu creşterea numărului cuantic principal. Dar deşi

[x] - Stefan Muscalu - Fizica atomică, Edit.did.şi ped, Bucureşti, (1980), p.93

corecţia este mică, este important faptul că energia atomului depinde explicit de două numere cuantice (n şi n_φ). Termenul corespunzător orbitei fundamentale ($n = 1$) este simplu ($n_\varphi = 1$) şi coplasat cu cantitatea $\frac{R\alpha^2}{4}$ faţă de poziţia pe care o dă teoria nerelativistă. Al doilea nivel energetic ($n = 2$) este descompus în două subnivele ($n_\varphi = 2$, $n_\varphi = 1$), nivelul $n = 3$ în trei componente ($n_\varphi = 1,2,3$) etc.

Modelul relativist al atomului justifică doar parţial structura fină a liniilor spectrale; el nu precizează mecanismul apariţiei acestei structuri.

6. Momentul magnetic orbital al electronului. Magnetonul Bohr-Procopiu

Electronul în mişcare de rotaţie, pe un cerc de rază r, cu frecvenţa ν, este echivalent cu un curent mediu circular, de intensitate $i = e\nu$. Curentul circular i determină un moment magnetic $\vec{\mu} = -iS\vec{n}$, normal la planul orbitei (foiţa magnetică) unde S reprezintă aria suprafeţei închisă de traiectoria electronului ($S = \pi r^2$) şi $\vec{n}$ este versorul normalei la suprafaţa determinată de traiectoria electronului cînd aceasta se mişcă în sens direct. Momentul cinetic are sensul normalei iar momentul magnetic este antiparalel. Rezultă

$$\vec{\mu} = -\pi r^2 i\vec{n} = -\pi r^2 e\nu\vec{n}.$$

Folosind relaţiile $2\pi\nu = \omega$ şi $p_\varphi = m_0\omega r^2 = n_\varphi \hbar$ obţinem:

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_0}\vec{p}_\varphi \quad \text{sau} \quad \mu = n_\varphi \frac{eh}{4\pi m_0}. \qquad \text{III.41}$$

Momentul magnetic orbital este un multiplu al unui moment magnetic elementar, numit magnetonul Bohr- Procopiu

$$\mu_B = \frac{e\,h}{4\pi\, m_0} = 9{,}273 \cdot 10^{-24}\ A.m^2$$

In starea fundamentală ($n_\varphi = n = 1$) atomul de hidrogen are un moment magnetic egal cu un magneton Bohr-Procopiu.

Cuantificarea în spaţiu. Modelul spaţial al atomului

Dacă atomul, care posedă un moment magnetic, se află în prezenţa unui cîmp magnetic de inducţie $\vec{B}$, exterior, el va interacţiona cu cîmpul. Ca urmare, traiectoria descrisă de electron va suferi o orientare în spaţiu, normala la planul traiectoriei făcînd un unghi cu direcţia inducţiei. In acest caz, mişcarea electronului devine o mişcare cu trei grade de libertate iar orbitele staţionare trebuie să satisfacă trei condiţii de cuantificare.

Considerăm OZ direcţia inducţiei cîmpului magnetic extern şi $\vec{n}$ normala la orbita electronului, care face unghiul α cu OZ (fig.III.16). Considerăm, de asemenea, cîmpul magnetic slab pentru ca orbita să rămînă practic neperturbată (tot elipsă). Poziţia electronului în spaţiu este caracterizată de coordonatele sferice r, θ şi ψ deci condiţiile de cuantificare care trebuie să fie satisfăcute în acest caz sînt :

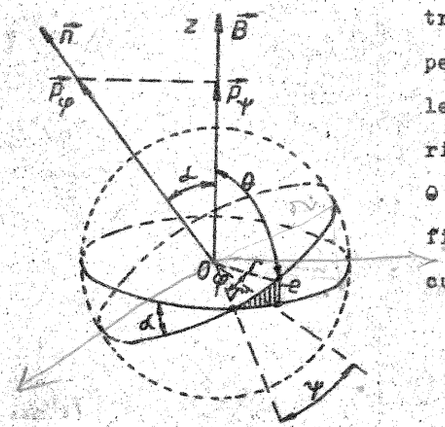


Fig.III.16

$$\oint p_r dr = n_r h;\quad \oint p_\theta d\theta = n_\theta h;$$
$$\oint p_\psi d\psi = n_\psi h \qquad \text{III.42}$$

In coordonate sferice, energia cinetică este dată de expresia :

$$W_c = \frac{m_0}{2}\left(\dot{r}^2 + r^2\dot{\theta}^2 + r^2 \sin^2\theta\,\dot{\psi}^2\right) \qquad \text{III.43}$$

iar funcţia lui Lagrange este

$$L = W_c - W_p = \frac{m_0}{2}\left(\dot{r}^2 + r^2\dot{\theta}^2 + r^2 \sin^2\theta\,\dot{\psi}^2\right) + \frac{Ze^2}{4\pi\,\varepsilon_0 r}$$

Impulsurile generalizate se calculează după regula generală

$$p_i = \frac{\partial W_c}{\partial \dot{q}_i}$$

unde q_i sînt coordonatele generalizate. Din III.43 rezultă :

$$p_r = m_0\dot{r};\quad p_\theta = m_0 r^2\dot{\theta};\quad p_\psi = m_0 r^2 \sin^2\theta\,\dot{\psi}$$

iar condiţiile de cuantificare sînt :

$$\oint m_0\dot{r}\,dr = n_r h$$
$$\oint m_0 r^2\,\dot{\theta}\,d\theta = n_\theta h \qquad \text{III.44}$$
$$\oint m_0 r^2 \sin^2\theta\,\dot{\psi}\,d\psi = n_\psi h$$

Dar din figura III.16 se vede că $r \sin\theta = r'$ este proiecţia vectorului de poziţie r în planul ecuatorial, deci condiţia a III-a decuantificare se mai poate scrie şi sub forma :

$$\oint m_0\, r'^2\dot{\psi}\,d\psi = n_\psi h \qquad \text{III.44 a}$$

Coordonata generalizată ψ caracterizează mişcarea proiecţiei electronului în planul ecuatorial. Rezultă că impulsul generalizat p_ψ este proiecţia impulsului p_φ pe axa OZ:

$$p_\psi = p_\varphi \cos\alpha \qquad \text{unde} \quad p_\varphi = n_\varphi\hbar \qquad \text{III.45}$$

Această coordonată nu este conţinută în funcţie lui Lagrange (este o coordonată ciclică) deci

$$\dot{p}_\psi = \frac{\partial L}{\partial \psi} = 0 \quad \text{sau} \quad p_\psi = m_0\, r'^2\dot{\psi} = \text{const.}$$

Condiţia de cuantificare III.44.a devine :

$$p_\psi \int_0^{2\pi} d\psi = n_\psi h \quad \text{de unde} \quad p_\psi = n_\psi\hbar \qquad \text{III.46}$$

Rezultă că proiecţia momentului cinetic pe direcţia cîmpului este cuantificată; orbita pe care se mişcă electronul are doar anumite

orientări. In locul numărului cuantic pozitiv n_φ introduce numărul m egal în valoare absolută, care poate lua atît valori pozitive cît şi negative. Din relaţiile III.45 şi III.46 rezultă :

$$\cos\alpha = m/n_\varphi$$

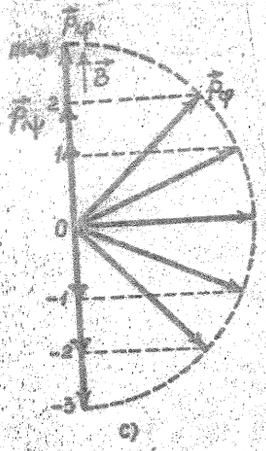


Fig.III.17

Pentru un n_φ oarecare, numărul de orientări posibile este egal cu $2n_\varphi+1$. In figura III.17 prezentăm orientările posibile ale momentului cinetic orbital pentru cazul cînd $n_\varphi = 3$. In absenţa cîmpului magnetic nivelele de energie sînt degenerate în raport cu numărul cuantic magnetic m iar energia electronului pe orbită este dată de relaţia :

$$E_n = -\frac{m_o z^2 e^4}{8\varepsilon_o^2 h^2 n^2} = -\frac{m_e z^2 e^4}{8\varepsilon_o^2 h^2 (n_r + n_\theta + m)^2}$$

deci depinde explicit doar de suma celor trei numere cuantice. Dacă intervine un cîmp magnetic extern, această degenerare nu mai apare ; la orientări diferite corespund energii diferite. In aceste condiţii expresia energiei conţine o corecţie care depinde explicit de numărul cuantic magnetic m.

Numerele cuantice n_θ şi n_ψ sînt legate de numărul cuantic azimutal n_φ prin relaţia [x]

$$n_\varphi = n_\theta + n_\psi \quad .$$

---

[x] E.Chpolski - Physique atomique, tom.I, Ed.Mir, Moscou, 1977

7. Principiul corespondenţei

După cum s-a menţionat în paragrafele precedente, postulatele lui Bohr sînt în contradicţie cu legile electrodinamicii clasice. Conform acestor postulate există o succesiune discretă de nivele de energie cărora le corespund anumite orbite în atom (orbite cuantificate) în timp ce electrodinamica clasică duce la o varietate continuă de orbite. De altfel, această contradicţie are un caracter foarte general. Sînt extrem de numeroase faptele care arată că în fenomenele lumii atomice (microcosmos) apar discontinuităţi caracterizate prin mărimea finită a constantei lui Planck. Mărimile mecanice, de exemplu, care caracterizează un sistem de dimensiuni atomice ca energie, momentul cinetic etc. nu variază continuu, ci prezintă un şir de valori discrete care pot fi selecţionate cu ajutorul condiţiilor de cuantificare.

In acelaşi timp, teoria lui Maxwell a cărei valabilitate este negată în cazul fenomenelor atomice, este verificată experimental dacă se aplică la fenomene macroscopice. In acest caz se pune întrebarea dacă între cele două teorii există vreo legătură. La această întrebare a răspuns N.Bohr în 1916 prin "principiul corespondenţei" care se enunţă astfel : pentru valori mari ale numerelor cuantice ($n \longrightarrow \infty$) legile fizicii cuantice trec în legile fizicii clasice. Considerăm un exemplu.

Din punct de vedere clasic, dacă o particulă (de exemplu un electron) se mişcă iar mişcarea are perioada definită de frecvenţa

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{1}{T}$$

aceasta emite numai frecvenţa ν sau armonicele superioare ale acestei frecvenţe. Să considerăm că este vorba chiar de electronul din atomul de hidrogen. Dacă admitem că mişcarea electronului din

atom se supune legilor mecanicii clasice, putem folosi rezultatele care se obţin la rezolvarea problemei lui Kepler din mecanica clasică. In această ipoteză, energia totală a sistemului considerat trebuie să fie egală cu

$$W = -\frac{Z e^2}{2a}$$

unde a este semiaxa mare a elipsei sau în cazul considerat, raza orbitei circulare. Conform legii a treia a lui Kepler, semiaxa a este legată de perioada de rotaţie T prin relaţia

$$\frac{a^3}{T^2} = a^3 \nu^2_{clasic} = const.$$

Valoarea constantei o putem scrie explicit ţinînd seama că în cazul orbitelor circulare este satisfăcută relaţia

$$\frac{m_0 v^2}{a} = \frac{Z e^2}{a^2} \cdot \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}$$

Cum $v = a\omega = 2\pi\nu a$, obţinem

$$a^3 \nu^2_{clasic} = \frac{Z e^2}{4\pi^2 m_0} \cdot \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}$$

sau

$$\nu^2_{clasic} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{Z e^2}{4\pi^2 m_0 a^3} \qquad \text{III.47}$$

Frecvenţa tranziţiei $W_n \longrightarrow W_{n'}$ este dată de formula de tip Balmer

$$\nu_{cuantic} = \frac{m_0 Z^2 e^4}{8\varepsilon_0^2 h^3} \cdot \left[\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right]$$

iar semiaxa mare a elipsei este

$$a = \frac{\varepsilon_0 n^2 h^2}{\pi m_0 Z e^2}$$

Cu această expresie

$$\nu^2_{cuantic} = \frac{n^2 Z e^2}{64\varepsilon_0 m_0 \pi^3 a^3} \cdot \left[\frac{n^2 - n'^2}{n'^2}\right]^2 \qquad \text{III.48}$$

Dacă nu punem nici o condiţie pentru numerele cuantice n şi n', relaţiile (III.47) şi (III.48) diferă foarte mult. Să presupunem însă că n este mare ($n \gg 1$) şi $n - n' = 1$. Putem atunci considera $n' = n + 1 \simeq n$. Cu aceasta, frecvenţa devine:

$$\nu^2_{cuantic} = \frac{Z e^2 n^2}{64\varepsilon_0 m_0 \pi^3 a^3 n^4} \left[(n-n')(n+n')\right]^2 = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{Z e^2}{4\pi^2 m_0 a^3} \qquad \text{III.49}$$

Se ajunge deci, pentru frecvenţă, la aceeaşi expresie ca în fizica clasică.

Dacă numărul cuantic principal nu variază numai cu 1, ci cu 2, 3, ..., dar cu condiţia ca $\Delta n \ll n$, atunci

$$\nu_{cuantic} = \sqrt{\frac{Z e^2}{16\pi^2 m_0 \varepsilon_0 a^3}} \cdot \Delta n = \nu_{clasic} \cdot \Delta n$$

unde $\Delta n = 2, 3, \ldots$.

Frecvenţele emise în cazul acestor tranziţii vor coincide cu armonicele frecvenţei clasice.

In cazul numerelor cuantice mici nu se găseşte această corespondenţă.

C A P I T O L U L IV

UNDE DE BROGLIE. RELAȚIILE DE NEDETERMINARE ALE LUI HEISENBERG

1. Ipoteza lui de Broglie

Modelul undă-corpuscul a fost propus pentru prima dată la studiul luminii. Încercînd să stabilească bazele unei teorii unificate a substanței și a radiației, Louis de Broglie emite, în anul 1924, ipoteza că modelul undă-corpuscul, aplicabil pentru lumină, constituită din fotoni, este aplicabil și la studiul comportării particulelor cu masă de repaus diferită de zero. Astfel el atașează tuturor particulelor care au o energie W, un impuls $\vec{p}$, o masă m și care se mișcă cu viteza $\vec{v}$, o undă plană

$$\psi(\vec{r},t) = A.e^{i(\omega t - \vec{k}\vec{r})} \qquad (IV.1)$$

unde $\vec{r}$ este raza vectoare a unui punct arbitrar din spațiu, t-timpul, iar A este amplitudinea, constantă, a undei. Pulsația acestei unde, ω și vectorul de undă $\vec{k}$ a cărui mărime este $|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$, sînt legate de energie și de impulsul particulei prin relațiile, valabile pentru cuanta de lumină:

$$W = \hbar\omega \qquad (IV.2)$$

$$\vec{p} = \hbar\vec{k} \qquad (IV.3)$$

Cu alte cuvinte lungimea de undă λ a undei de Broglie va fi dată de relația:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{2\pi}{k} \qquad \text{IV.4}$$

care este numită ecuaţia lui de Broglie iar lungimea de undă λ este cunoscută ca lungimea de undă de Broglie a particulei. După cum se observă, relaţia lui L.de Broglie leagă mărimile care exprimă proprietăţile corpusculare ale particulelor de cele care exprimă proprietăţile ondulatorii.

Spre deosebire de lumină, unde aspectul ondulatoriu a fost completat, în teoria cuantică, introducînd reprezentările corpusculare de impuls şi energie a cuantei de lumină, pentru particule (electroni, protoni, neutroni, atomi etc.) s-a plecat de la o reprezentare clasică a mişcării lor şi s-a completat această imagine corpusculară clasică printr-o reprezentare a teoriei ondulatorii, introducînd pulsaţia ω şi lungimea $\lambda = \frac{2\pi}{|\vec{k}|}$ a undelor asociate particulelor în mişcare.

Introducînd mărimile ω şi $\vec{k}$, scoase din relaţiile IV.2 şi IV.3, în relaţia IV.1 se obţine:

$$\psi(\vec{r},t) = A.e^{i/\hbar\,(W.t - \vec{p}.\vec{r})} \qquad \text{IV.5}$$

O astfel de undă se numeşte undă de Broglie.

2. Proprietăţile undelor de Broglie

Pentru a examina legătura între legile mecanice de mişcare a particulelor şi mişcarea undei, vom analiza proprietăţile fundamentale ale undelor de Broglie. Considerăm că unda se propagă în direcţia axei Ox. In acest caz relaţia IV.1 devine:

$$\psi(x,t) = A.e^{i(\omega t - \vec{k}.\vec{x})} \qquad \text{IV.6}$$

Unda descrisă de funcţia de undă $\psi(x,t)$ este o undă plană, iar mărimea $(\omega t - \vec{k}\,\vec{x})$ reprezintă faza undei. Planele de o anumită fază α sînt date de ecuaţia:

$$\omega t - k x = \alpha \qquad \text{IV.7}$$

sau

$$x = \frac{\omega}{k}t - \frac{\alpha}{k} \qquad \text{IV.7.a}$$

Aceste plane şi prin urmare unda, se propagă cu o viteză care se obţine diferenţiind ecuaţia IV.7 în raport cu t:

$$\frac{dx}{dt} = v_f = \frac{\omega}{k} \qquad \text{IV.8}$$

Această viteză se numeşte viteză de fază. Ea depinde de lungimea de undă λ, deoarece $|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$, deci există o dispersie a undelor.

Pentru a stabili relaţia între mişcarea undei şi cea a particulei, vom examina o undă aproape monocromatică pe care o numim "grup de unde". Prin grup de unde se înţelege, în general, o suprapunere de unde puţin diferite între ele prin lungimea λ şi direcţia lor de propagare. Vom considera un grup de unde de forma IV.6, deci, care se propagă în direcţia Ox. Oscilaţia $\psi(x,t)$ se poate exprima prin următoarea funcţie:

$$\psi(x,t) = \int_{k_0-\Delta k}^{k_0+\Delta k} A(k).e^{i(\omega t - kx)}\,dk \qquad \text{IV.9}$$

unde $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0}$ este numărul de unde în vecinătatea căruia se găsesc numerele de unde ale undelor care formează grupul. Intervalul Δk este considerat foarte mic. Pulsaţia ω fiind funcţie de k, se poate face o dezvoltare după puterile lui $(k-k_0)$ şi se obţine:

$$\omega = \omega_0 + \left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 (k - k_0) + \ldots \qquad \text{IV.10}$$

Luînd $k-k_0$ ca o nouă variabilă de integrare, ξ şi considerînd amplitudinea $A(k)$ ca o funcţie care variază lent cu k, se

constată că $\psi(x,t)$ poate fi prezentat sub forma:

$$\psi(x,t) = A(k_0) \cdot e^{i(\omega t - k_0 x)} \int_{-\Delta k}^{+\Delta k} e^{i\left[\left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 t - x\right]\xi} d\xi \quad . \qquad \text{IV.11}$$

Efectuînd integrala în raport cu ξ se găseşte:

$$\psi(x,t)\ 2A(k_0)\ \frac{\sin\left\{\left[\left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 t - x\right]\Delta k\right\}}{\left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 t - x} \cdot e^{i(\omega_0 t - k_0 x)} \qquad \text{IV.12.a}$$

sau

$$\psi(x,t) = A(x,t) \cdot e^{i(\omega_0 t - k_0 x)} \qquad \text{IV.12}$$

Cum Δk s-a considerat foarte mic, $A(x,t)$ variază lent în funcţie de timp şi de abscisa x şi poate fi considerată amplitudinea undei aproape monocromatică cu faza $(\omega_0 t - k_0 x)$.

Amplitudinea $A(x,t)$ prezintă un maxim pentru o anumită abscisă x. Punctul în care abscisa este maximă poartă denumirea de "centrul grupului de unde". Maximul căutat se va găsi în punctul:

$$x = \left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 t \ .$$

Rezultă că centrul grupului se deplasează cu o viteză v care se obţine din ecuaţia precedentă:

$$\frac{dx}{dt} = v_g = \left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 \ . \qquad \text{IV.13}$$

Această viteză se numeşte viteză de grup. Undele de Broglie prezintă dispersie, de aceea $v_f \neq v_g$.

Să calculăm, utilizînd relaţiile IV.2 şi IV.3, viteza de grup v_g. Din relaţia IV.2 rezultă:

$$\omega = \frac{W}{\hbar} \ .$$

Dar energia totală a unei particule care se mişcă liber se poate scrie sub forma:

$$W = \sqrt{m_0^2 c^4 + p^2 c^2}$$

sau, ţinînd seama de IV.3,

$$W = m_0 c^2 \sqrt{1 + \frac{\hbar^2 k^2}{m_0^2 c^2}} \ .$$

Rezultă:

$$\omega = m_0 c^2 \frac{1}{\hbar} \sqrt{1 + \frac{\hbar^2 k^2}{m_0^2 c^2}} \ .$$

De aici obţinem, pentru viteza de grup, expresia:

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{\hbar k}{m_0} \ . \qquad \text{IV.14}$$

Din relaţia IV.3 rezultă $p = k\hbar$. Pe de altă parte, pentru viteze ale particulei $v \ll c$, impulsul este $p = m_0 v$. Deci

$$v = \frac{p}{m_0} = \frac{\hbar k}{m_0} \qquad \text{IV.15}$$

adică viteza de grup a undelor de Broglie este egală cu viteza v a particulei.

Dacă unda de Broglie se propagă într-o direcţie oarecare în raport cu axele ox, oy, oz , se obţine:

$$v_{g_x} = \frac{\partial \omega}{\partial k_x} = \frac{\partial W}{\partial p_x} \ ; \quad v_{g_y} = \frac{\partial W}{\partial p_y} \ ; \quad v_{g_z} = \frac{\partial W}{\partial p_z} \qquad \text{IV.16.a}$$

sau, sub formă vectorială,

$$\vec{v_g} = \nabla_{\vec{k}} \omega = \nabla_{\vec{p}} W = \vec{v} \ . \qquad \text{IV.16.b}$$

Să găsim, în continuare, legătura dintre undele de Broglie şi componentele vectorului de undă, deci legea dispersiei. Pentru aceasta folosim, din nou, relaţiile IV.2 şi IV.3, precum şi relaţia dintre impuls şi energie pentru cazul general al particulelor relativiste. Relaţia IV.2 o putem scrie sub forma:

$$\omega \hbar = \sqrt{m_0^2 c^4 + p^2 c^2}$$

sau

$$\omega\hbar = \sqrt{m_0^2c^4 + c^2(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} \ .$$

Ridicînd la pătrat şi ţinînd seama de relaţia IV.3 obţinem:

$$\omega^2 = \frac{m_0^2 c^4}{\hbar^2} + (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)c^2 \ . \qquad \text{IV.17.a}$$

Introducem notaţia:

$$\frac{m_0 c^2}{\hbar} = \omega_0 \qquad \text{IV.18}$$

şi relaţia IV.17.a devine:

$$\frac{\omega^2}{c^2} = \frac{\omega_0^2}{c^2} + (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \ . \qquad \text{IV.17}$$

Aceasta este relaţia relativistă căutată.

In continuare vom menţiona încă o proprietate a undelor de Broglie. O particulă liberă poate avea orice energie cinetică deci orice lungime de undă asociată. Pentru un electron legat în atom problema se pune în alt mod. Primul postulat al lui Bohr defineşte stările staţionare prin condiţia:

$$m.v.r = n.\hbar \ ; \qquad n = 1,2,3,\ldots$$

de unde

$$mv = \frac{n\hbar}{r} \ .$$

Inlocuim expresia impulsului în relaţia lui de Broglie şi obţinem:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{2\pi r}{n}$$

sau

$$2\pi r = n\lambda \ . \qquad \text{IV.18}$$

Rezultă că lungimea traiectoriei circulare corespunzătoare unei stări staţionare îndeplineşte condiţia formării undei staţionare asociate (fig. IV.1).

O condiţie analoagă se aplică şi orbitelor eliptice ale

lui Sommerfeld.

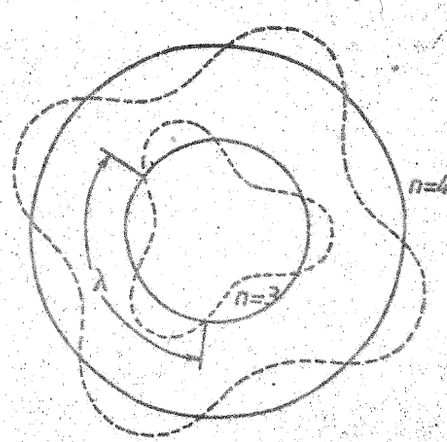


Fig. IV.1

3. Confirmarea experimentală a ipotezei lui de Broglie

Relaţia IV.4 se poate scrie în mai multe forme echivalente. Dacă notăm cu W energia totală a particulei, se poate scrie relaţia:

$$\lambda = \frac{hc}{\sqrt{W^2 - m_0^2c^4}} = \frac{hc}{W} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 - (\frac{m_0c^2}{W})^2}} \ . \qquad \text{IV.19}$$

Ea se mai poate scrie şi prin intermediul energiei cinetice. Inlocuim

$$W = W_c + m_0c^2$$

în ecuaţia IV.19 şi obţinem:

$$\lambda = \frac{hc}{\sqrt{W_c(W_c + 2m_0c^2)}} = \frac{h}{\sqrt{2m_0W_c}} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{W_c}{2m_0c^2}}} \ . \qquad \text{IV.20}$$

In cazul în care viteza particulei este foarte mică în comparaţie cu viteza luminii, raportul $\frac{W_c}{m_0c^2}$ devine neglijabil. Deci în aproximaţia nerelativistă se obţine, pentru lungimea de undă de Broglie, expresia:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0W_c}} \approx \frac{h}{m_0v} \ . \qquad \text{IV.21}$$

Această relaţie permite să se calculeze lungimea de undă λ cunoscînd masa m_0 şi energia cinetică a particulei. Pentru un electron de exemplu, cu masa $m_0 = 9.10^{-31}$ Kg şi energia cinetică W_c = eV,

unde V este diferenţa de potenţial, măsurată în volţi, cu care sînt accelerați electronii, se găseşte:

$$\lambda = \sqrt{\frac{150}{V}}\ \text{Å}\ .$$

Pentru V = 150 volţi se obţine $\lambda = 1$ Å.

In cazul unei molecule de hidrogen care are energia 6.10^{-21} J (energia medie a unei molecule de hidrogen la temperatura de 300°C) şi masa $m = 2.1{,}66.10^{-27}$ Kg, se obţine, de asemenea, $\lambda = 1$ Å.

Rezultă că lungimile de undă de Broglie sînt foarte mici, motiv pentru care undele de Broglie nu se manifestă în fizica macroscopică.

Confirmarea sau infirmarea experimentală a ipotezei lui de Broglie trebuia căutată în fenomene proprii undelor cum ar fi difracţia şi interferenţa. Primul care a atras atenţia asupra acestui fapt a fost Elsasser care a arătat, în anul 1925, că punerea în evidenţă a fenomenului de difracţie ar stabili existenţa fizică a undelor electronice.

3.a. Experienţele lui Davisson şi Germer

Experienţe efectuate încă înainte de apariţia ipotezei lui de Broglie au arătat că la difuzia electronilor rapizi pe foi metalice, aceştia sînt difuzaţi, de preferinţă după anumite unghiuri. Acest fenomen nu s-a putut explica pînă cînd nu s-a ajuns la concluzia că, în acest caz, are loc o difracţie a electronilor pe reţeaua cristalină.

Davisson şi Germer au fost primii care, efectuînd, în 1927, experienţe de împrăştiere a electronilor pe cristale, au interpretat rezultatele din punct de vedere ondulatoriu considerînd că este vorba de un fenomen de difracţie a undelor asociate electronilor. Principiul experienţei realizate în anul 1927 de Davisson

şi Germer este ilustrat în figura IV.2. Cu ajutorul unui tun electronic se obţine un fascicul de electroni cu o viteză convenabilă, determinată de o diferenţă de potenţial care se poate regla. Fasciculul de electroni bombardează un monocristal C de nichel care difuzează electronii în diferite direcţii. Electronii difuzaţi într-o direcţie dată sînt selectaţi într-un cilindru Faraday, izolat electric şi legat la un galvanometru sensibil sau electrometru. Din curentul măsurat se putea aprecia cantitatea de electroni difuzaţi pe suprafaţa cristalului sub un unghi dat. Colectorul de electroni putea fi deplasat în planul de incidenţă şi în diverse azimuturi, în jurul fasciculului incident, ceea ce dădea posibilitatea să se studieze distribuţia electronilor difuzaţi. Tunul electronic, cristalul şi colectorul de electroni, erau montate într-o incintă vidată (10^{-5} - 10^{-6} torr).

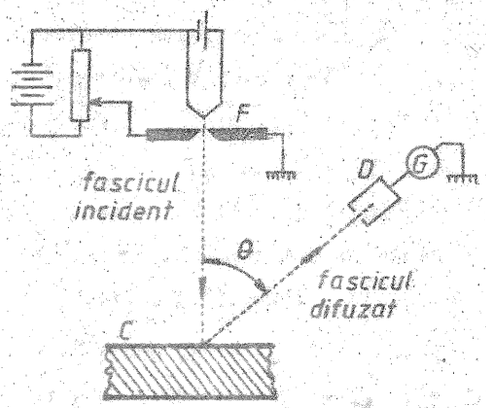


Fig. IV.2

Intr-un prim grup de experienţe s-a ţinut fixă diferenţa de potenţial V de accelerare a electronilor, deci s-a ţinut constantă lungimea de undă asociată. Colectorul putea fi aşezat sub orice unghi faţă de fasciculul incident rămînînd mereu în acelaşi plan. Măsurînd intensitatea curentului pentru diferite poziţii ale colecterului, s-a putut evalua intensitatea fasciculului difuzat în diferite direcţii. Intr-o reprezentare polară, dacă mărimea razei vectoare se ia proporţională cu intensitatea fasciculului difuzat sub acel unghi, se obţine curba din figura

IV.3. Experienţa arată că electronii accelaraţi cu un anumit potenţial V_0, deci au o anumită lungime de undă a undelor de Broglie, se reflectă selectiv, dînd un maxim foarte pronunţat pentru un unghi de reflexie egal cu unghiul de incidenţă.

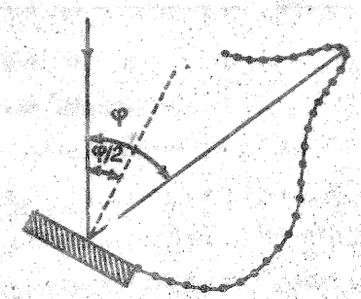


Fig. IV.3

Intr-un set de experienţe, de exemplu, în care electronii au fost accelaraţi cu o diferenţă de potenţial de 54 volţi, maximul de intensitate s-a obţinut în direcţia care făcea cu fasciculul incident un unghi de 50°. In figura IV.4 sînt trasate planele reticulare pe care a avut loc reflexia selectivă a fasciculului de electroni. Normala la familia de plane reticulare P_1 P_2 P_3 ... este bisectoarea unghiului θ deci unghiul de tangenţă φ (unghiul între direcţia fasciculului incident şi planele reticulare pe care are loc reflexia selectivă) este 65°. Aplicînd relaţia lui Bragg (a se vedea II.29, paragraful 3.2.a)

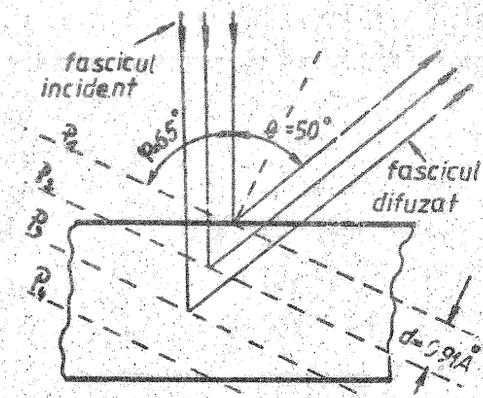


Fig. IV.4

$$n\lambda = 2d \sin \varphi \qquad \text{IV.22}$$

şi considerînd n=1 (maximul de ordinul întîi) şi d=0,91 Å, se obţine $\lambda = 1{,}65$ Å.

Dacă se calculează lungimea de undă asociată electronilor cu ajutorul relaţiei lui de Broglie în cazul în care energia cinetică a electronilor este 54 eV, se obţine

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meV}} = \sqrt{\frac{150}{V}} = 1{,}67 \text{ Å}$$

Se constată deci o concordanţă foarte bună între datele experimentale obţinute pe baza difracţiei electronilor şi mărimea calculată cu relaţia lui de Broglie.

Intr-un alt grup de experienţe, Davisson şi Germer au fixat detectorul de electroni în direcţia fasciculului reflectat selectiv şi au variat, progresiv, diferenţa de potenţial de accelerare a electronilor, deci au variat lungimea de undă de Broglie:

$$\lambda = \frac{1}{n} \cdot 2d \cdot \sin\varphi = \frac{1}{n}\sqrt{\frac{150}{V}} \qquad \text{IV.22}$$

Intensitatea electronilor difractaţi şi înregistraţi de detector prezintă o serie de maxime corespunzătoare diferitelor valori ale lui n. In figura IV.5 se prezintă un astfel de grafic.

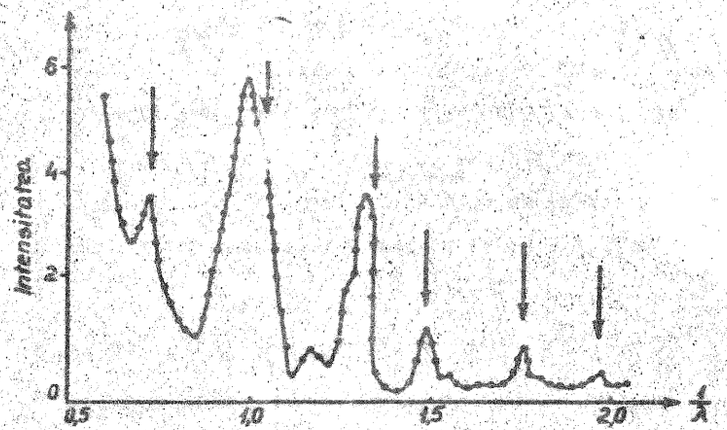


Fig. IV.5

In abscisă sînt trecute valorile pentru $1/\lambda$, calculate din formula lui de Broglie în care s-au dat diferite valori lui V.

Pentru comparaţie sînt trasate, pe aceeaşi figură, săgeţi care indică poziţiile maximelor de reflexie selectivă ce s-ar obţine cu radiaţia X în cazul cînd lungimea ei de undă ar varia

în acelaşi mod. Deci pentru trasarea săgeţilor sînt folosite valorile succesive ale mărimii $1/\lambda$ calculate din formula V.3.a. Se vede că cele două serii de maxime corespund suficient de bine, ceea ce dovedeşte că şi în cazul experienţelor realizate cu fasciculele de electroni este satisfăcută relaţia lui Bragg. Concordanţa este foarte bună pentru lungimi de undă scurte (diferenţe de potenţial de accelerare mari) şi este doar calitativă pentru lungimi de undă mari. Această neconcordanţă este datorată faptului că, pentru undele de Broglie, indicele de refracţie, în raport cu cristalul folosit în experienţă, este superior unităţii şi tinde spre unitate doar cînd lungimea de undă devine suficient de mică.

Dacă indicele de refracţie nu este egal cu unitatea, formula lui Bragg este

$$2d\sqrt{n^2-\cos^2\varphi}=k\lambda \qquad \text{IV.23}$$

3.b. Potenţialul intern al metalelor

Pentru a obţine relaţia IV.23 trebuie să ţinem seama că viteza electronilor în interiorul cristalului este determinată şi de potenţialul intern al reţelei. Astfel relaţiile IV.8, IV.3 şi IV.2 dau pentru viteza de fază a undelor atașate electronilor accelerați cu o diferenţă de potenţial V, care se mişcă în exteriorul metalului, expresia:

$$v_f=\frac{eV}{\sqrt{2meV}}\,.$$

In interiorul metalului, însă, există un cîmp electric determinat de atomii care, pierzînd o parte din electroni, devin ioni pozitivi şi ca urmare viteza de fază devine:

$$v_f'=\frac{eV}{\sqrt{2me(V+V_i)}}$$

unde V_i este potenţialul intern al reţelei cristaline.

Indicele de refracţie n_r al cristalului este, prin definiţie, raportul vitezelor de fază, adică:

$$n_r=\frac{v_f}{v_f'}=\frac{\sqrt{V+V_i}}{\sqrt{V}}=\sqrt{1+\frac{V_i}{V}}\,. \qquad \text{IV.23}$$

Indicele de refracţie n_r fiind diferit de unitate, fasciculul de electroni va fi refractat cînd pătrunde în reţeaua cristalină. Rezultă că în interiorul cristalului, unghiul de tangenţă va fi φ', diferit de φ. Aceste două unghiuri satisfac condiţia (Fig. IV.4.a):

$$n_r=\frac{\cos\varphi}{\cos\varphi'}\,. \qquad \text{IV.24}$$

Diferenţa de drum dintre undele reflectate de două plane reticulare vecine este, în acest caz, egală cu [x]:

$$\Delta=2d\sin\varphi'=2d\sqrt{1-\cos^2\varphi'}$$

sau

$$\Delta=2d\sqrt{1-\frac{\cos^2\varphi}{n_r^2}}\,.$$

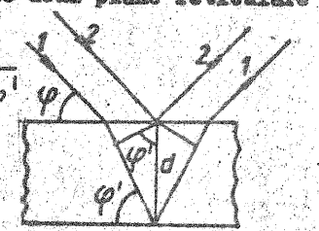


Fig. IV.4a

Condiţia de maxim este:

$$2d\sqrt{1-\frac{\cos^2\varphi}{n_r^2}}=n\lambda_i \qquad \text{IV.25}$$

unde λ_i este lungimea de undă de Broglie asociată electronului care se mişcă în interiorul cristalului. Dar

$$\frac{\lambda}{\lambda_i}=n_r \qquad \text{IV.26}$$

deci

$$2d\sqrt{1-\frac{\cos^2\varphi}{n_r^2}}=\frac{\lambda}{n_r}\cdot n \qquad \text{IV.27.a}$$

sau

$$2d\sqrt{n_r^2-\cos^2\varphi}=n\lambda\,. \qquad \text{IV.27}$$

Pentru n=1 se obţine formula lui Wulf-Bragg dată iniţial (IV.22).

Această relaţie ne permite să calculăm potenţialul intern

[x] . E.V.Spolschi : Fizică atomică, vol.I, paragraful 134.

al metalului. Substituind în relaţia (IV.27), $\lambda = \sqrt{\frac{150}{V}}$ şi $n_r^2 = 1 + \frac{V_i}{V}$ obţinem:

$$V_i = n^2 \frac{150}{4d^2} - V \sin^2\varphi \qquad \text{IV.28}$$

Cunoscînd deci potenţialul accelerator V şi determinînd unghiul φ, putem calcula potenţialul intern al unui metal pentru care se cunoaşte constanta d a reţelei cristaline.

3.c. Experienţa lui G.P.Thomson

Cam în acelaş timp cu Davisson şi Germer, dar independent de ei, G.P.Thomson realizează experienţe de difracţie a electronilor studiind transmisia lor prin straturi subţiri cristaline. Metoda lui Thomson este asemănătoare metodei Debye-Scherrer din experienţele de difracţie a radiaţiei X. Un fascicul incident de electroni, monocromatic şi unidirecţional, este împrăştiat de o probă care constă dintr-un număr foarte mare de cristale mici (K) (pulbere cristalină), orientate haotic. Se poate arăta că undele difractate se propagă după suprafeţele unor conuri concentrice centrate pe direcţia incidentă (figura IV.16). Dacă fasciculul împrăştiat este înregistrat pe o placă fotografică, P, perpendiculară pe direcţia incidentă, se vor obţine cercuri concentrice. Figurile de difracţie obţinute sînt cu totul analoage celor obţinute cu radiaţia X.

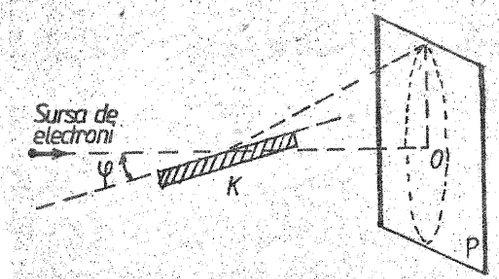


Fig.IV.6

Figura de difracţie depinde de structura cristalului şi dacă se cunoaşte lungimea de undă, se poate determina geometria reţelei

cristaline.

3.d. Experienţele lui Stern şi Estermann

Stern şi Estermann şi-au propus să verifice formula lui de Broglie pentru atomi şi molecule. In acest scop ei au studiat împrăştierea atomilor de heliu şi a moleculelor de hidrogen pe cristale de LiF. Schimbînd temperatura cuptorului care servea drept sursă a unui fascicul îngust de atomi sau molecule, Stern şi Estermann au avut posibilitatea să modifice energia particulelor studiate şi deci lungimea de undă de Broglie. Intensitatea fasciculului difuzat pe cristal era măsurată cu ajutorul unui manometru foarte sensibil.

Aceste experienţe au confirmat valabilitatea ipotezei lui de Broglie şi pentru particule complexe. In figura IV.7 este dată repartiţia intensităţii atomilor de heliu la temperatura T = 295 K, difuzaţi de un cristal de LiF. Unghiului 0° îi corespunde reflexia directă a fasciculului de heliu pe cristal. Se observă că pentru acest unghi se obţine un maxim foarte accentuat. In afară de acest maxim care corespunde reflexiei regulate, mai există două maxime de difracţie (spectre de ordinul întîi) poziţia cărora corespunde foarte bine cu aceea calculată cu formula lui de Broglie. Rezultate asemănătoare s-au obţinut şi pentru moleculele de hidrogen.

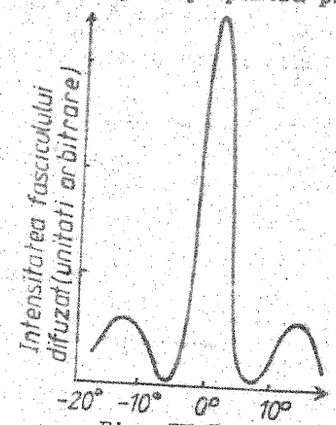


Fig. IV.7

3.e. Difracţia neutronilor

Fenomene de difracţie au loc şi pentru un flux de neutroni. Introducînd în formula IV.21 masa neutronului, $m = 1{,}66 \cdot 10^{-27}$ kg

şi exprimînd energia neutronului în electronvolţi , W_e = eV, se obţine lungimea de undă a neutronilor,

$$\lambda = \frac{0,285}{V} \text{ Å}$$

Se vede că dacă energia neutronilor atinge cîteva sutimi de electron volţi (neutroni termici), lungimea de undă a undelor asociate neutronilor este comparabilă cu constanta reţelei cristaline deci este posibilă obţinerea fenomenului de difracţie.

In figura IV.8 prezentăm curba de difracţie a neutronilor pe pulbere de diamant. Poziţia maximelor de difracţie pe curbă este determinată de structura cristalului şi de lungimea de undă (deci energia neutronilor) utilizată.

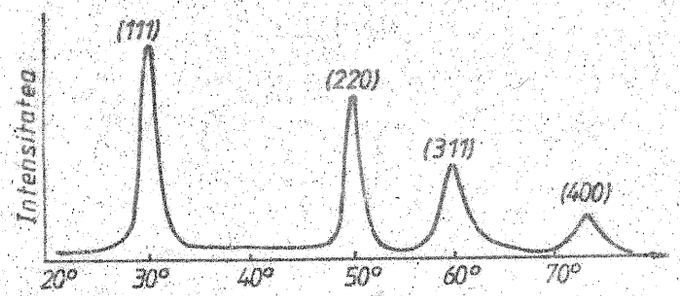


Fig.IV.8

Rezultatele obţinute în diferite experienţe de difracţie a particulelor cu masă de repaus diferită de zero, demonstrează că toate particulele, indiferent de natura şi de structura lor, prezintă proprietăţi ondulatorii şi că relaţia lui L.de Broglie, care leagă impulsul particulelor de lungimea de undă este universală, adică este adevărată pentru toate particulele.

4. Interpretarea statistică a undelor de Broglie

Dezvoltarea fizicii a condus la o serie de fenomene din care rezultă că electronii şi alte particule cu masă de repaus diferită de zero, prezintă, în unele cazuri, o comportare ondulatorie, iar în alte cazuri o comportare pur corpusculară.

In această situaţie s-a pus problema să se găsească o explicaţie a modului în care se pot împăca aceste două aspecte.

Pentru început, Schrödinger a încercat să interpreteze particulele şi în special electronii, ca fiind pachete de unde. Această interpretare n-a putut fi menţinută deoarece pachetele de unde se deformează cu timpul, în timp ce caracteristica esenţială a particulelor este indivizibilitatea lor. Interpretarea corectă a undelor de Broglie a fost formulată de Max Born. Pentru a scoate în evidenţă ideea fundamentală a lui M.Born ne vom referi la o experienţă de difracţie în care electronii difractaţi sînt înregistraţi pe o placă fotografică. Presupunem că, iniţial, intensitatea fasciculului incident de electroni este suficient de mare. Electronii difractaţi pe reţeaua cristalină ajung pe placa fotografică şi produc o acţiune fotochimică. Ca urmare, pe placă se obţine o imagine de difracţie, cu maxime şi minime, maximele fiind zone în care placa a fost puternic impresionată ca urmare a numărului mare de electroni care au ajuns în zonele respective.

Dacă intensitatea fasciculului se micşorează foarte mult, în locul imaginii de difracţie apare, pe placa fotografică, un ansamblu de puncte distribuite haotic, numărul punctelor fiind ceva mai mare în locul în care, pentru fascicul intens de electroni, se obţineau maximele. Menţinînd fasciculul de intensitate foarte slabă dar crescînd mult durata de expunere a plăcii la bombardarea cu electroni difractaţi, se constată că se obţine din nou imaginea de difracţie.

Rezultă că singurul lucru important este numărul de electroni care sînt difractaţi şi ajung pe placă. Acest fapt arată că fiecare electron este difractat independent de ceilalţi. Deci pentru intensităţi mici fenomenele ondulatorii nu dispar. Astfel de demonstraţii au fost făcute de Biberman, Souchkine şi

Fabrikant pentru electroni şi de către Janossy şi Naray, pentru fotoni.

O astfel de compertare a particulelor l-a condus pe Max Born la o interpretare statistică a undelor de Broglie care permite să se facă o legătură între particule şi fenomenele ondulatorii puse în evidenţă experimental. După Max Born, intensitatea undelor de Broglie, într-un punct oarecare din spaţiu, este proporţională cu probabilitatea ca particula să se găsească în acest punct. Undele de Broglie nu au nimic comun cu undele studiate în fizica clasică. In cazul undelor "clasice" valoarea absolută a amplitudinii unei unde determină starea sa fizică în timp ce undele de Broglie definesc doar probabilitatea ca o particulă să se găsească într-un punct dat din spaţiu, la un moment dat.

Să formulăm matematic interpretarea statistică a undelor de Broglie. In acest scop considerăm că starea unei particule este definită de o undă de Broglie care, în cazul general, se poate prezenta ca o funcţie, uneori foarte complexă, de coordonatele particulei x,y,z, şi de timpul t,

$$\psi = \psi(x,y,z,t) .$$

Admitem că probabilitatea poziţiei particulei se determină prin intensitatea undei, adică prin pătratul amplitudinii ψ. Cum funcţia ψ poate fi o mărime complexă iar probabilitatea trebuie să fie o mărime reală şi pozitivă, vom lua ca măsură a intensităţii, pătratul modulului, adică mărimea

$$|\psi|^2 = \psi \cdot \psi^* \qquad \text{IV.29}$$

ψ^* fiind mărimea complex conjugată a lui ψ.

Probabilitatea de a găsi particula în vecinătatea punctului de coordonate x,y,z depinde de dimensiunile domeniului ales. Dacă

considerăm un domeniu infinit mic,

$$x,\ x+dx\ ;\qquad y,\ y+dy\ ;\qquad z,\ z+dz\ ,$$

putem admite că funcţia ψ este constantă în interiorul acestui domeniu şi ca urmare, probabilitatea ca particula să se găsească în domeniul respectiv trebuie să fie considerată proporţională cu volumul acestui domeniu. Notînd prin $dP(x,y,z)$ probabilitatea de a găsi particula în elementul de volum $dV = dx\,dy\,dz$, în vecinătatea punctului de coordonate x,y,z, la momentul t, putem exprima interpretarea statistică a undelor de Broglie sub forma următoare:

$$dP(x,y,z) = \left[\psi(x,y,z,t)\right]^2 dV \qquad \text{IV.30}$$

Mărimea

$$w(x,y,z) = \frac{dP}{dV} = \left[\psi(x,y,z,t)\right]^2 \qquad \text{IV.31}$$

are semnificaţia unei densităţi de probabilitate.

5. Relaţiile de nedeterminare

Intepretarea statistică a undelor de Broglie dă posibilitatea să se facă o legătură între rezultatele teoretice şi cele obţinute pe cale experimentală. Această interpretare însă nu lămureşte natăra sistemelor microscopice. S-a văzut că pentru descrierea faptelor experimentale trebuie să folosim în unele situaţii reprezentarea ondulatorie iar în altele, reprezentarea corpusculară deşi este vorba de acelaşi sistem microscopic. De exemplu, electronii lasă urme foarte nete într-o cameră Wilson, deci se comportă ca particule care se mişcă pe anumite traiectorii, iar la trecerea prin foiţe metalice dau imagine de difracţie deci se comportă ca unde, supunîndu-se principiului suprapunerii. In asemenea situaţii nu putem să spunem dacă electronul este undă sau corpuscul.

Problema se poate pune în felul următor: O serie de procese pot fi interpretate fie corpuscular, fie ondulatoriu dar nu putem să dovedim că, în realitate, avem de-a face cu particule sau cu unde deoarece nu putem determina simultan toate proprietăţile care sînt distinctive pentru o particulă sau pentru o undă.
Deci putem spune că descrierile ondulatorie şi corpusculară trebuie să fie considerate numai ca moduri complementare de a privi unul şi acelaşi proces obiectiv, proces care, numai în anumite cazuri limitate, admite o interpretare intuitivă completă. Această posibilitate limitată de efectuare a măsurătorilor este aceea care delimitează graniţele dintre noţiunea de particulă şi noţiunea de undă.

Heisenberg a atras atenţia că noţiunile de particulă şi de undă trebuie să fie foarte atent examinate. De noţiunea de particulă, de exemplu, este legată ideea că obiectul în cauză posedă un impuls perfect determinat şi că se află într-un loc anumit la momentul considerat. Dar, precizează Heisenberg, niciodată nu putem determina cu precizie atît poziţia cît şi viteza particulei la un moment dat. Ca urmare nu putem trage concluzia că sistemul supus examinării poate fi descris în realitate ca o particulă propriu-zisă. Deci din experienţă putem deduce că acest sistem se află undeva în interiorul unui anumit volum determinat şi se deplasează într-un mod oarecare cu o viteză care se menţine în limitele unui interval determinat. In cele ce urmează vom arăta că determinarea simultană a poziţiei şi vitezei este imposibilă acest fapt fiind incompatibil cu legile cuantice, bine fundamentate prin experienţe.

Vom demonstra acestă afirmaţie pentru ansamblul constituit din grupul de unde examinat în paragrafele precedente. Aşa cum s-a arătat, grupul de unde

$$\psi(x,t)=\int_{k_0-\Delta k}^{k_0+\Delta k} A(k).e^{-i(\omega t-k.x)}\,dk \qquad \text{IV.32.a}$$

poate fi scris sub forma:

$$\psi(x,t)=2Ak_0\,\frac{\sin\left[\left(\frac{d\omega}{dk}t-x\right)dk\right]}{\frac{d\omega}{dk}t-x}\,e^{-i(\omega_0 t-k_0 t)} \qquad \text{IV.32}$$

Mărimea $|\psi|^2$ pentru un astfel de grup de unde, în orice moment t, este reprezentată în figura IV.9.

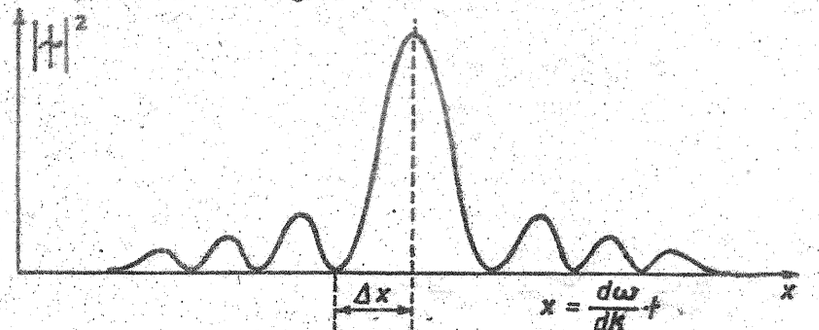


Fig. IV.9

Dublul distanţei de la punctul de maxim a lui $|\psi|^2$ la primul minim poate constitui o măsură care să definească dimensiunile grupului. Notăm această măsură prin $2\Delta x$. Din relaţia IV.32 rezultă că

$$\Delta x=\frac{\pi}{\Delta k} \quad \text{sau} \quad \Delta x.\Delta k=\pi \qquad \text{IV.33}$$

Dar conform ecuaţiei lui de Broglie, $p_x=\hbar.k$ deci, dacă k variază în limitele lui Δk, impulsul p variază în limitele

$$\Delta p_x=\hbar\,\Delta k \qquad \text{IV.34}$$

Inmulţim ecuaţia IV.33 cu constanta lui Planck $\hbar$ şi avînd în vedere IV.34, vom obţine

$$\Delta p_x.\Delta x=\pi\hbar \qquad \text{IV.35}$$

unde semnificaţia lui Δp_x şi a lui Δx este următoarea. Dacă măsurăm coordonatele particulelor care se găsesc, la momentul t, în starea definită de grupul de unde de Broglie IV.32, valoarea medie a rezultatelor măsurătorilor va fi $\bar{x}=\frac{d\omega}{dk}.t$.

Valorile rezultatelor măsurătorilor separate vor fi distribuite în vecinătatea lui $\bar{x}$, în special în intervalul $\pm\Delta x$. Mărimea Δx este imprecizia asupra coordonatei x. Dacă în această stare vom măsura impulsurile p_x ale particulelor, valoarea lor medie va fi $\bar{p}_x = \hbar k_0$ și diversele valori se distribuie în vecinătatea lui $\bar{p}_x$, în intervalul $\Delta p_x = \pm \hbar \Delta k_x$. Mărimea Δp_x este imprecizia asupra impulsului p_x. Relația IV.35 se numește relația de imprecizie pentru impulsul p_x și coordonata conjugată. Această relație a fost stabilită pentru prima dată de Heisenberg și arată că cu cît valoarea coordonatei particulei este determinată mai precis cu atît mai puțin precis este determinată valoarea impulsului particulei și invers.

Relația de nedeterminare a lui Heisenberg sub forma cea mai generală este (E.Chpolscki - Physique atomique, tome II, p.60)

$$\overline{\Delta p_x^2} \cdot \overline{\Delta x^2} \geq \frac{\hbar^2}{4} \qquad \text{IV.36}$$

unde Δp_x^2 și Δx^2 reprezintă abaterile pătratice medii ale rezultatelor măsurătorilor în raport cu media $\bar{p}_x$ și respectiv $\bar{x}$.

Relația de nedeterminare a lui Heisenberg poate fi regăsită folosind modelul undă-corpuscul în cazul împrăștierii electronilor cînd aceștia trec printr-o fantă. Se știe că dacă un fascicul de electroni trece printr-o fantă, el suferă o împrăștiere și pe un ecran, se obține o imagine de difracție, (fig.IV.10).

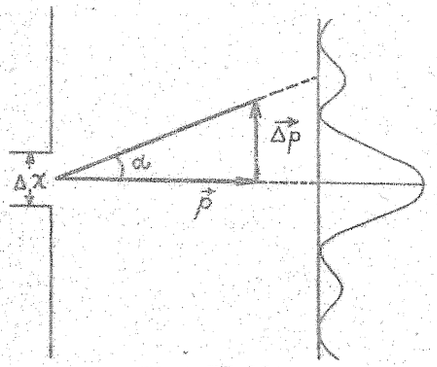


Fig. IV.10

Referindu-ne la un anume electron, din fasciculul relativ larg, acestuia nu-i putem determina poziția cu precizie; putem spune doar că a trecut prin fanta de lărgime Δx. Rezultă că Δx reprezintă imprecizia cu care determinăm poziția e-

lectronului după o direcție perpendiculară pe direcția inițială a acestuia, în planul figurii. Formarea imaginii de difracție pe ecran arată, din punctul de vedere al teoriei corpusculare, că la trecerea prin fantă, electronul a suferit o deviație de la direcția inițială de mișcare. Dacă considerăm mișcarea în planul figurii, atunci trebuie să admitem că electronul primește o componentă a impulsului perpendiculară pe direcția inițială de mișcare, de mărime Δp. Din figură rezultă că abaterea față de valoarea medie a impulsului, Δp, este

$$\Delta p = p \operatorname{tg}\alpha \simeq p \sin\alpha \qquad \text{IV.37}$$

unde am notat cu α unghiul mediu de deviere. Dar, cum se știe din optică, unghiul α este legat de lărgimea fantei și de lungimea de undă, prin relația $\lambda = \Delta x . \sin\alpha$ și ținînd seama de relația lui de Broglie, rezultă

$$\Delta x \simeq \frac{h}{p . \sin\alpha}$$

Folosind relația IV.37 obținem $\Delta p_x \simeq \frac{h}{\Delta x}$ sau

$$\Delta p . \Delta x \simeq \hbar \qquad \text{IV.38}$$

C A P I T O L U L V

MODELUL CUANTIC - ONDULATORIU AL ATOMULUI

1. Analiza critică a modelului planetar al atomului

Teoria lui Bohr a constituit un pas important în dezvoltarea teoriei structurii atomului. Ea a scos în evidenţă inaplicabilitatea fizicii clasice la studiul proceselor intraatomice şi importanţa deosebită a legilor cuantice în cazul acestor procese, a explicat, din punct de vedere cantitativ, o serie de probleme legate de atomul de hidrogen şi de ionii hidrogenoizi şi a stimulat o serie de lucrări experimentale care au dus la dezvăltarea teoriei structurii atomului. Această teorie prezintă însă şi o serie de neajunsuri între care amintim, în primul rînd, faptul că teoria lui Bohr nu este nici consecvent clasică, nici consecvent cuantică; alături de principiile fundamentale ale mecanicii şi electromagnetismului clasic, s-au introdus postulate noi cu caracter cuantic, care erau în contradicţie cu ceea ce rezulta din aceste principii. Legile de cuantificare erau suprapuse fizicii clasice fără o legătură logică. Aplicarea acestor legi, la multe probleme, conducea la rezultate cantitativ inexacte. Vom indica mai jos unele cazuri de neconcordanţă între teorie şi datele experimentale.

Analiza proprietăţilor magnetice ale atomilor arată că între teorie şi datele experimentale este doar concordanţă calitativă. Astfel starea fundamentală a atomului de hidrogen precum şi

a celorlalţi atomi din prima grupă (alcaline) este caracterizată de numărul cuantic azimutal $n_\varphi = 1$. Momentul magnetic $\mu_\varphi = n_\varphi \mu_B$ se poate orienta în spaţiu, în prezenţa unui cîmp magnetic, în trei moduri corespunzătoare valorilor numărului cuantic $m = 0, \pm 1$. Era de aşteptat, deci, ca un fascicul de atomi de hidrogen sau alţi atomi din prima grupă, să se scindeze, în cîmp magnetic neomogen, în trei fascicule, în timp ce experienţa arată o bifurcare a fasciculului. O contradicţie între teorie şi experienţă apare şi în legătură cu mărimea momentelor magnetice ale atomilor. Conform teoriei lui Bohr, atomii au un moment magnetic egal cu un multiplu de magnetoni Bohr-Procopiu ($\mu_\varphi = n_\varphi \mu_B$). Ori, se cunoaşte un număr mare de atomi care au un moment magnetic (exprimat în μ_B) fracţionar.

Dificultăţi se întîmpină şi în cazul în care încercăm să explicăm, cu teoria lui Bohr, structura de multipleţi a termenilor spectrali.

Teoria lui Bohr nu poate rezolva problema atomilor mai complecşi, nici măcar problema atomului de heliu, deşi este un sistem foarte simplu. Chiar pentru atomul de hidrogen, teoria lui Bohr dă posibilitate să se determine numai frecvenţa liniilor spectrale emise; încercările de a calcula intensităţile liniilor spectrale n-au dat rezultate.

In faţa acestei situaţii era necesar să se caute principiile unei noi teorii pentru fenomenele atomice. Însuşi Bohr, făcînd un examen critic al teoriei sale, ajunge la aceeaşi concluzie. Rămînea deci să se formuleze noile principii care să permită descrierea proceselor atomice într-o manieră logică şi generală. Primul pas în formularea noii teorii a fost făcut de Louis de Broglie, în anul 1924. Prin introducerea unei funcţii periodice asociate

particulei, de Broglie a pus bazele mecanicii ondulatorii, aplicabilă sistemelor microscopice. Funcţia periodică ψ, care reprezintă unda asociată particulei, este o nouă mărime caracteristică pentru descrierea mişcării particulei.

Mecanica lui de Broglie a fost desvoltată prin lucrările lui Max Born, W.Heisenberg, P.Jordan, pe de o parte (1925) şi E.Schrödinger pe de altă parte (1926). In formularea dată de E. Schrödinger mecanicii ondulatorii, ecuaţiile clasice de mişcare se înlocuiesc prin ecuaţia de undă care descrie un anumit proces ondulatoriu. Funcţiile de undă care descriu proprietăţile ondulatorii ale particulelor satisfac ecuaţia de undă iar expresiile lor explicite, pentru anumite sisteme, se obţin din rezolvarea acestei ecuaţii.

2. Ecuaţia de undă. Ecuaţia lui Schrödinger

Funcţia de undă $\Psi(x,y,z,t)$ care caracterizează proprietăţile ondulatorii ale unui corpuscul, trebuie să satisfacă la ecuaţia undelor

$$\Delta\Psi - \frac{1}{u^2}\frac{\partial^2\Psi}{\partial t^2} = 0 \qquad \text{V.1}$$

unde u este viteza de fază. Considerăm următoarea expresie ca soluţie a ecuaţiei undelor

$$\Psi(x,y,z,t) = \psi(x,y,z) \cdot e^{-2\pi i \nu t} \qquad \text{V.2}$$

unde $\psi(x,y,z)$ este funcţia de amplitudine.

După calcule simple se ajunge la ecuaţia amplitudinilor

$$\Delta\psi(x,y,z) + \frac{4\pi^2\nu^2}{u^2}\psi(x,y,z) = 0 \qquad \text{V.3}$$

sau

$$\Delta\psi + \frac{4\pi^2}{\lambda^2}\psi = 0 \qquad V.4$$

Folosind relaţia $p = \frac{h}{\lambda}$, obţinem :

$$\Delta\psi + k^2\psi = 0;\ k = \frac{p}{\hbar} \qquad V.5$$

Dacă considerăm un electron în mişcare şi exprimăm impulsul $m_0 v$ prin energia lui cinetică

$$p = m_0 v = \sqrt{2 m_0 W_c}$$

ecuaţia V.5. ia forma:

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m_0}{h^2} W_c \psi = 0 \qquad V.6$$

Ecuaţia V.6 este obţinută pentru cazul unei particule libere. Dacă particula se mişcă într-un cîmp (de exemplu, electric) caracterizat prin energia potenţială W_p care nu depinde explicit de timp, energia totală a particulei fiind $W = W_c + W_p$, ecuaţia V.6 devine

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 M}{h^2}(W - W_p)\psi = 0 \qquad V.7$$

unde M este masa redusă a sistemului considerat. Ecuaţia V.7 este ecuaţia lui Schrödinger. Ea este independentă de timp, deci este ecuaţia stărilor staţionare.

Să vedem cum se pune problema stărilor care evoluează în timp, deci a stărilor nestaţionare. In acest caz derivăm funcţia $\Psi(x,y,z,t)$ în raport cu timpul

$$\frac{\partial\Psi}{\partial t} = -2\pi i \frac{W}{h}\Psi$$

de unde

$$W\Psi = -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\Psi}{\partial t} \qquad V.8$$

Inlocuim această expresie în relaţia V.7 scrisă pentru funcţia completă $\Psi(x,y,z,t)$ şi obţinem

$$\Delta\Psi - \frac{8\pi^2 M}{h^2} W_p \Psi + \frac{i 2 M}{\hbar^2}\frac{\partial\Psi}{\partial t} = 0 \qquad V.9$$

ceea ce reprezintă ecuaţia lui Schrödinger dependentă de timp, ecuaţia stărilor nestaţionare.

2.1. Sensul fizic al funcţiei de undă

Interpretarea funcţiei de undă Ψ, care corespunde cel mai bine spiritului mecanicii cuantice, a fost formulată de M.Born. El consideră că mărimea $|\Psi|^2 d\tau$ reprezintă probabilitatea de a găsi particula, în particular electronul, într-un anumit element de volum $d\tau$, în jurul unui punct de coordonate x,y,z, în cursul unei observaţii la momentul t. Din acest punct de vedere, mărimea $|\Psi|^2$ este definită ca densitate de probabilitate iar Ψ este amplitudinea probabilităţii. Această interpretare impune condiţia

$$\iiint |\Psi|^2 d\tau = 1 \qquad V.10$$

integrarea fiind extinsă la tot spaţiul unde se poate găsi particula. Condiţia V.10, numită condiţia de normare, se mai scrie şi sub forma

$$\iiint \Psi^x \Psi\, d\tau = 1 \qquad V.11$$

unde Ψ^x este conjugata funcţiei Ψ. O funcţie Ψ care

satisface relaţia V.11 este o funcţie normată.

Dacă energia potenţială nu depinde de timp, atunci nu depinde de timp nici densitatea de probabilitate. Rezultă

$$\Psi^{x}(x,y,z,t)\,\Psi(x,y,z,t) = \psi^{x}(x,y,z)\,\psi(x,y,z) \qquad V,12$$

şi

$$\iiint \psi^{x}(x,y,z)\,\psi(x,y,z)\,d\tau = 1 \qquad V.13$$

2.2. Valori proprii şi funcţii proprii ale ecuaţiei lui Schrödinger

Ecuaţia lui Schrödinger reprezintă ecuaţia diferenţială a undelor de Broglie atașate microparticulelor. Rezolvarea ei este posibilă numai pentru anumite valori ale energiei totale W, a sistemului considerat, această energie servind drept parametru în ecuaţiarespectivă. Rezolvarea acestei ecuaţii pentru un sistem dat dă un şir discret de valori $W_1, W_2 \ldots W_n$ numite valori proprii iar funcţiile de undă corespunzătoare valorilor proprii sînt denumite funcţii proprii. Aceste valori proprii W_n formează ansamblul energiilor stărilor staţionare ale sistemului considerat.

Funcţiile proprii ψ_n, soluţiile ecuaţiei lui Schrödinger, trebuie să fie univoce, finite şi continue în tot spaţiul. Funcţiile ψ_n şi primele lor derivate trebuie să fie continue în punctele de discontinuitate a energiei potenţiale.

Din funcţiile proprii ψ_n care definesc stări cu o energie dată W_n, se pot forma, conform unui principiu fundamental din mecanica cuantică, principiul superpoziţiei stărilor, alte soluţii ale ecuaţiei lui Schrödinger care să fie combinaţii liniare ale unor funcţii proprii. Funcţia obţinută este de forma

$$\Psi(x,y,z,t) = \sum C_n \psi_n(x,y,z).\, e^{-2\pi i \frac{W_n}{h} t} \qquad V.14$$

unde $C_1, C_2, \ldots, C_n$ sînt amplitudini arbitrare. Această funcţie nu mai descrie o stare staţionară; densitatea de probabilitate obţinută cu ea depinde de timp după cum rezultă din relaţia :

$$\psi^{x}\psi = \sum_n C_n^{x} C_n \psi_n^{x}\psi_n + \sum_{n\neq m} C_n^{x} C_m \psi_n^{x}\psi_m \cdot e^{2\pi i \frac{W_n - W_m}{h} t} \qquad V.15$$

Dacă aplicăm condiţia de normare pentru funcţia V-14 se obţine:

$$\sum_n C_n^{x} C_n = 1 \qquad V.16$$

ceea ce ne permite să interpretăm coeficientul C_n ca fiind o amplitudine de probabilitate.

3. Atomul de hidrogen tratat prin mecanica cuantică-ondulatorie

Atomul de hidrogen şi ionii hidrogenoizi sînt sisteme constituite dintr-un nucleu de masă M şi sarcină $+Ze$ şi un electron de masă m_0 care se mişcă în cîmpul coulombian al nucleului. Energia potenţială a electronului la o distanţă r de nucleu, plasat în originea sistemului de referinţă (fig.V.1) şi considerat în repaus, este :

$$W_p = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \qquad V.17$$

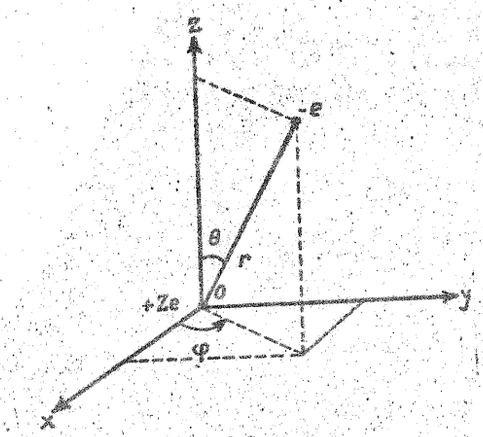


Fig.V.1

Poziţia electronului este definită prin distanţa r şi prin unghiurile lui Euler φ şi θ. Exprimînd $\Delta\psi$ cu ajutorul variabilelor independente r, θ, φ, ecuaţia lui Schrödinger devine :

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} + \right.$$

$$\left. + \frac{2m_0}{\hbar^2}\left(W + \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\right]\psi = 0 \qquad \text{V.18}$$

Soluţia ecuaţiei V.18 o luăm de forma :

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y(\theta, \varphi) \qquad \text{V.19}$$

Substituind funcţia V.19 în ecuaţia V.18 se obţine :

$$Y\left(\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr}\right) + \frac{R}{r^2}\mathcal{L}^2 Y + \frac{2m_0}{\hbar^2}\left(W + \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)RY = 0 \qquad \text{V.20}$$

unde am notat

$$\mathcal{L}^2 = \frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \operatorname{ctg}\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \qquad \text{V.21}$$

Dacă împărţim toţi termenii prin RY şi înmulţim cu r^2, se separă

variabilele iar ecuaţia V.20 o putem scrie sub forma :

$$\frac{r^2}{R}\left(\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr}\right) + \frac{2m_0r^2}{\hbar^2}\left(W + \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right) = -\frac{1}{Y}\mathcal{L}^2 \cdot Y \qquad \text{V.22}$$

Această egalitate nu este verificată decît dacă cei doi membrii sînt egali cu o constantă λ^2. Rezultă

$$\frac{\partial^2 Y}{\partial\theta^2} + \operatorname{ctg}\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2} + \lambda^2 Y = 0 \qquad \text{V.23}$$

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr} + \frac{2m_0}{\hbar^2}\left(W + \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)R - \frac{\lambda^2}{r^2}R = 0 \qquad \text{V.24}$$

Ecuaţia V.24 determină funcţia de undă radială iar ecuaţia V.23 este ecuaţia funcţiilor armonice de suprafaţă.

Separăm variabilele în ecuaţia funcţiilor unghiulare V.23 considerînd o soluţie de forma :

$$Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi) \qquad \text{V.25}$$

Substituind soluţia şi împărţind prin $\Theta \cdot \Phi$, ecuaţia V.23 devine

$$\frac{\sin^2\theta}{\Theta}\frac{d^2\Theta}{d\theta^2} + \operatorname{ctg}\theta\frac{d\Theta}{d\theta} + \lambda^2\sin^2\theta = -\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} \qquad \text{V.26}$$

Se observă că cele două variabile sînt separate deci egalitatea nu este verificată decît dacă cei doi membri sînt egali cu o constantă m^2. Rezultă

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + m^2\Phi = 0 \qquad \text{V.27}$$

$$\frac{d^2\Theta}{d\theta^2} + \operatorname{ctg}\theta\frac{d\Theta}{d\theta} + \left(\lambda^2 - \frac{m^2}{\sin^2\theta}\right)\Theta = 0 \qquad \text{V.28}$$

Rezolvarea ecuaţiilor diferenţiale, V.24, V.27 şi V.28, fiecare depinzînd de o singură variabilă, ne conduce la expresia energiei totale a electronului în diferite stări staţionare ale atomului de hidrogen (valorile proprii ale energiei) şi la forma explicită a funcţiei de undă (funcţii proprii).

Pentru rezolvarea detaliată a acestor ecuaţii diferenţiale se vor consulta lucrările (8), (15), (25), (36), (41), (44) precum şi cursul de mecanică cuantică predat la facultate. In cursul de faţă vom schiţa doar rezolvarea acestor ecuaţii diferenţiale şi vom analiza rezultatele obţinute pentru a scoate în evidenţă esenţa modelului atomic furnizat de mecanica cuantică-ondulatorie în comparaţie cu celelalte modele discutate în paragrafele precedente.

3.1. Soluţia pentru $\Phi(\varphi)$

Ecuaţia V.27 admite soluţia generală de forma (cînd $m \neq 0$)

$$\Phi(\varphi) = A\, e^{i m \varphi}$$

Pentru ca această soluţie să fie o funcţie proprie, trebuie să fie periodică în φ, cu o perioadă egală cu 2π ceea ce nu este posibil decît dacă m este un număr întreg. Deci

$$\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2\pi)$$

sau

$$e^{i m \varphi} = e^{i m \varphi} \cdot e^{2\pi i m}$$

Rezultă

$$e^{2\pi i m} = 1$$

Folosind formula lui Euler

$$\cos 2\pi m + i \sin 2\pi m = 1$$

deci m trebuie să fie un număr întreg

$$m = 0, \pm 1, \pm 2 \ldots$$

Constanta A se determină din condiţia de normare impusă funcţiei $\Phi(\varphi)$

$$\int_0^{2\pi} \Phi \Phi^* \, d\varphi = 1$$

Rezultă

$$\int_0^{2\pi} A^2 \, d\varphi = 1$$

de unde

$$A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

Funcţia de undă se va scrie sub forma :

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i m \varphi} \quad ; \; m = 0, \pm 1, \pm 2 \ldots \qquad \text{V.29}$$

3.2. Soluţia pentru $\Theta(\theta)$

Ecuaţia V.28 se rezolvă mai uşor dacă facem substituţia $x = \cos\theta$. Cu această substituţie, ecuaţia devine :

$$(1 - x^2)\frac{d^2\Theta}{dx^2} - 2x\frac{d\Theta}{dx} + \left(\lambda^2 - \frac{m^2}{1 - x^2}\right)\Theta = 0 \qquad \text{V.30}$$

Luăm o soluţie de forma :

$$\Theta(x) = (1 - x^2)^{\frac{|m|}{2}} \cdot y_m(x) \qquad \text{V.31}$$

şi obţinem ecuaţia :

$$(1-x^2)\frac{d^2y_m}{dx^2} - 2(|m|+1)x\frac{dy_m}{dx} + \left[\lambda^2 - |m|(|m|+1)\right]y_m = 0 \qquad V.32$$

Pentru ecuaţia V.32 căutăm o soluţie sub forma unei serii de puteri

$$y_m(x) = \sum_{i=0}^{\infty} a_i x^i$$

Introducem această funcţie în ecuaţia V.32 şi, impunînd condiţia ca ecuaţia să fie indentic satisfăcută, obţinem următoarea relaţie de recurenţă

$$a_{i+2} = \frac{(i+|m|)(i+|m|+1) - \lambda^2}{(i+2)(i+1)}\, a_i$$

Din această relaţie rezultă că pentru

$$\lambda^2 = (i+|m|)(i+|m|+1) \qquad V.33.a$$

seria se întrerupe şi ecuaţia devine un polinom de grad i care are toate proprietăţile funcţiilor de undă standard.

Dacă notăm $(i+|m|) = \ell$, relaţia V.33.a devine

$$\lambda^2 = \ell(\ell+1) \qquad V.33$$

unde $\ell = 0, 1, 2, \ldots$ iar ecuaţia V.32 devine :

$$(1-x^2)\frac{d^2y_m}{dx^2} - 2(|m|+1)x\frac{dy_m}{dx} + \left[\ell(\ell+1) - |m|(|m|+1)\right]y_m = 0 \qquad V.34$$

Aceasta este ecuaţia diferenţială a polinomului Legendre de grad ℓ derivat de $|m|$ ori

$$P_\ell^{|m|}(x) = \frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}}\left(P_\ell(x)\right) \qquad V.35.a$$

Polinoamele Legendre se pot calcula cu formula lui Rodrigue :

$$P_\ell(x) = \frac{1}{2^\ell \ell!}\cdot\frac{d^\ell}{dx^\ell}\left[(x^2-1)^\ell\right] \qquad V.35.b$$

deci

$$P_\ell^{|m|}(x) = \frac{1}{2^\ell \ell!}\cdot\frac{d^{\ell+|m|}}{dx^{\ell+|m|}}\left[(x^2-1)^\ell\right]$$

Rezultă că funcţiile $\Theta(x)$ se pot exprima prin intermediul polinoamelor Legendre :

$$\Theta_{\ell,m}(x) = C(1-x^2)^{\frac{|m|}{2}}\cdot P_\ell^{|m|} \qquad V.35$$

unde C este o constantă care se determină din condiţia de normare impusă funcţiilor $\Theta(x)$. Dacă se determină constanta C, aceste funcţii se scriu sub forma :

$$\overline{\Theta}_{\ell,m}(x) = \sqrt{\frac{2\ell+1}{2}\cdot\frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!}}\cdot(1-x^2)^{\frac{|m|}{2}}\cdot P_\ell^{|m|}(x) \qquad V.36$$

Avînd în vedere relaţiile V.29 şi V.36 armonicele sferice ortonormate se scriu sub forma :

$$\overline{Y}_{\ell,m}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi}\cdot\frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!}}\cdot e^{im\varphi}\sin^{|m|}\theta\, P_\ell^{|m|}(\cos\theta) \qquad V.37$$

cu condiţia $\ell - |m| \geq 0$

de unde $m = 0, \pm 1, \pm 2 \ldots \pm\ell$ V.37.a

Rezultă că în cazul unei valori date a lui ℓ , sînt posibile $2\ell+1$ soluţii, toate fiind finite în întregul domeniu al coordonatelor θ şi φ.

In tabelul V.1 prezentăm forma funcţie $\Theta_{\ell,m}(\theta)$ pentru cîteva valori ale numărului cuantic ℓ .

Tabelul V.1

ℓ	m	Funcţia $\Theta_{\ell,m}(\theta)$	ℓ	m	Funcţia $\Theta_{\ell,m}(\theta)$
0	0	$\Theta_{0,0}(\theta)=\frac{\sqrt{2}}{2}$	2	0	$\Theta_{2,0}(\theta)=\frac{\sqrt{10}}{4}(3\cos^2\theta-1)$
1	0	$\Theta_{1,0}(\theta)=\frac{\sqrt{6}}{2}\cos\theta$	2	±1	$\Theta_{2,\pm1}(\theta)=\frac{\sqrt{15}}{2}\sin\theta\cos\theta$
1	±1	$\Theta_{1,\pm1}(\theta)=\frac{\sqrt{3}}{2}\sin\theta$	2	±2	$\Theta_{2,\pm2}(\theta)=\frac{\sqrt{15}}{4}\sin^2\theta$

3.3. Soluţia pentru R(r)

Dacă înlocuim în ecuaţia V.24 pe λ^2 cu $\ell(\ell+1)$, se obţine, după unele transformări simple,

$$\frac{d^2R}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{dR}{dr}+\frac{2m_o}{\hbar^2}\left[W+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_o r}-\frac{\hbar^2}{2m_o}\cdot\frac{\ell(\ell+1)}{r^2}\right]R=0 \qquad \text{V.38}$$

Această ecuaţie coincide, formal, cu ecuaţia lui Schrödinger pentru mişcarea unidimensională într-un cîmp cu energia potenţială

$$U'(r)=-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_o r}+\frac{\hbar^2}{2m_o}\cdot\frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \qquad \text{V.38.a}$$

In figura V.2 prezentăm variaţia, cu r, a primului termen din V.38.a (curba 1), a termenului al doilea pentru $\ell=1$ (curba 2) şi a funcţiei $U'(r)$ (curba 1,2). Se observă că pentru valori foarte

mici ale lui r predomină termenul al doilea deci energia totală W este pozitivă ($W>0$), iar pentru valori mai mari predomină primul termen care, pentru $r\to\infty$, tinde la zero. In acest caz energia totală este negativă ($W<0$). In regiunea în care $W<0$ alura curbei aminteşte de "o groapă de potenţial" (prezintă un minim) deci mişcarea este periodică şi valorile energiei sînt cuantificate. Pentru $W>0$, dreapta trasată paralel cu axa absciselor la o distanţă de aceasta egală cu o valoare dată a energiei, taie diagrama potenţială numai într-un punct. Aceasta înseamnă că mişcarea unidimensională are loc într-un domeniu mărginit de o singură parte. În acest caz nu se vor obţine nivele cuantice de energie ; operatorul energiei pentru $W>0$ are un spectru continuu de valori proprii [x] . Cazul energiei totale pozitive corespunde problemelor legate de ciocniri şi prezintă interes deosebit atît din punct de vedere teoretic cît şi practic. In cele ce urmează vom examina doar cazul în care $W<0$ (electron legat)

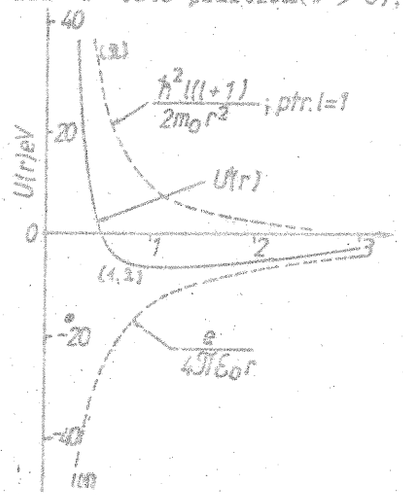


Fig.V.2

Revenind la ecuaţia radială V.38, observăm că ea primeşte o formă mai simplă dacă folosim o altă funcţie defintă

---

[x] L.V.Landau, E.M.Lifşiţ - Mecanică cuantică, Editura tehnică, Bucureşti, p.115, 1965
I.Gottlieb - Mecanică cuantică, Curs multiplicat, Iaşi, 1982

funcţie definită astfel :

$$R(r) = \frac{f(r)}{r} \qquad V.39$$

Inlocuind în V.38 obţinem ecuaţia funcţiilor $f(r)$:

$$\frac{d^2 f(r)}{dr^2} + \frac{2 m_0}{\hbar^2}\left[W + \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} - \frac{\hbar^2}{2 m_0}\cdot\frac{\ell(\ell+1)}{r^2}\right] f(r) = 0 \qquad V.40$$

Se caută mai întîi soluţia asimptotică a ecuaţiei V.40, se ţine seama apoi de faptul că funcţia $R(r)$ trebuie să fie finită pentru orice valoare a lui r, deci funcţia $f(r)$ trebuie să tindă spre zero cînd $r \longrightarrow 0$ şi se ia soluţia generală a ecuaţiei V.40 de forma :

$$f(r) = r^{\ell+1} \cdot e^{-\alpha r} \cdot g(r) \qquad V.41$$

unde $\alpha = \frac{2\pi}{h}\cdot\sqrt{2 m_0 |W|}$ iar $g(r)$ este o funcţie necunoscută. Cu această soluţie, ecuaţia V.40 devine :

$$\frac{d^2 g(r)}{dr^2} + 2\left[\frac{\ell+1}{r} - \alpha\right]\frac{d\,g(r)}{dr} + \frac{2}{r}\left[\frac{1}{a} - \alpha(\ell+1)\right] g(r) = 0 \qquad V.42$$

unde

$$a = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m_0 Ze^2}$$

Funcţia $g(r)$, deci soluţia ecuaţiei V.42, se ia sub forma unei serii de puteri

$$g(r) = \sum_{\nu=0}^{\infty} b_\nu r^\nu \qquad V.43$$

Această soluţie se înlocuieşte în ecuaţia V.42 şi se pune condiţia ca aceasta să fie identic satisfăcută. Se obţine următoarea relaţie de recurenţă între coeficienţi

$$b_{k+1} = \frac{2\alpha(k + \ell + 1 - \frac{1}{\alpha a})}{(k+1)(k+2\ell+2)}\, b_k \qquad V.44$$

din care rezultă că pentru

$$k + \ell + 1 = \frac{1}{\alpha a} \qquad V.45$$

seria se întrerupe şi devine un polinom de grad k care are toate proprietăţile funcţiilor standard :

$$g_{n,\ell}(r) = \sum_{\nu=0}^{k} b_\nu r^\nu \qquad V.46$$

Cum k şi ℓ iau valori începînd cu zero, putem face notaţia :

$$k + \ell + 1 = n \qquad V.47$$

unde $n = 1, 2, 3 \ldots$

Condiţia V.45 ne permite să determinăm energia, după cum urmează :

$$n = \frac{1}{\alpha a} = \frac{m_0 Z e^2}{\varepsilon_0 h \sqrt{2 m_0 |W|}} \qquad V.48$$

Ridicînd la pătrat şi ţinînd seama că $W = -|W|$, obţinem :

$$W_n = -\frac{m_0 Z^2 e^4}{8\varepsilon_0^2 n^2 h^2} \qquad V.49$$

Se regăseşte, pentru energie, aceeaşi relaţie pe care am întîlnit-o în teoria lui Bohr.

Dacă ţinem seama de V.39, V.41, V.48, V.46, funcţiile radiale generale se scriu sub forma

$$R_{n,\ell}(r) = r^{\ell} \cdot e^{-\frac{r}{na}} \cdot g_{n,\ell}(r) \qquad V.50$$

Se poate arăta că în condiţiile V.45 funcţiile $g_{n,\ell}(r)$ satisfac o ecuaţie de tipul ecuaţiei diferenţiale a polinoamelor Laguerre, deci le vom exprima prin intermediul acestor polinoame şi anume le vom lua sub forma :

$$g_{n,\ell}(r) = \left(\frac{2}{n\,a}\right)^{\frac{2\ell+3}{2}} \sqrt{\frac{}{}}_{n+\ell}^{2\ell+1}\left(\frac{2r}{n\cdot a}\right) \qquad \text{V.51}$$

unde

$$\sqrt{\frac{}{}}_{n+\ell}^{2\ell+1}\left(\frac{2r}{n\,a}\right) = A_{n,\ell}\sum_{p=0}^{n-\ell-1}(-1)^{p+1}\cdot\frac{\left[(n+\ell)!\right]^2\left(\frac{2r}{n\,a}\right)^p}{(n-\ell-1-p)!(2\ell+1+p)!p!} \qquad \text{V.52}$$

Coeficientul $A_{n,\ell}$ se determină din condiţia de normare impusă funcţiilor radiale.

Ţinînd seama de relaţiile V.50, V.51, V.52, funcţiile radiale se vor scrie sub forma :

$$\overline{R}_{n,\ell}(r) = -\left(\frac{2}{n\,a}\right)^{\frac{3}{2}}\cdot e^{-\frac{r}{n\,a}}\cdot\left(\frac{2r}{na}\right)^{\ell}\sqrt{\frac{}{}}_{n+\ell}^{2\ell+1}\left(\frac{2r}{na}\right) \qquad \text{V.53}$$

unde

$$\sqrt{\frac{}{}}_{n+\ell}^{2\ell+1}\left(\frac{2r}{na}\right) = \sqrt{\frac{(n-\ell-1)!}{2n\left[(n+\ell)!\right]^3}}\sum_{p=0}^{n-\ell-1}(-1)^{p+1}\cdot\frac{\left[(n+\ell)!\right]^2\left(\frac{2r}{na}\right)^p}{(n-\ell-1-p)!(2\ell+1+p)!p!} \qquad \text{V.54}$$

Semnul "-" s-a luat pentru ca funcţiile $R_{n,\ell}$ să fie pozitive.

In tabelul V.2 prezentăm funcţiile radiale pentru cîteva stări ale atomului de hidrogen.

Tabelul V.2

Numere cuantice	Funcţiă radială
$n = 1,\ \ell = 0$	$R_{1,0}(r) = 2\left(\frac{1}{a}\right)^{\frac{3}{2}}\cdot e^{-\frac{r}{a}}$
$n = 2,\ \ell = 0$	$R_{2,0}(r) = \left(\frac{1}{2a}\right)^{\frac{3}{2}}\cdot\left(2-\frac{r}{a}\right)\cdot e^{-\frac{r}{2a}}$
$n = 2,\ \ell = 1$	$R_{2,1}(r) = \left(\frac{1}{2a}\right)^{\frac{3}{2}}\cdot\frac{r}{a\sqrt{3}}\cdot e^{-\frac{r}{2a}}$
$n = 3,\ \ell = 0$	$R_{3,0}(r) = \left(\frac{1}{3a}\right)^{\frac{3}{2}}\cdot e^{-\frac{r}{3a}}\left[2-2\left(\frac{2r}{3a}\right)+\frac{1}{3}\left(\frac{2r}{3a}\right)^2\right]$
$n = 3,\ \ell = 1$	$R_{3,1}(r) = \left(\frac{1}{3a}\right)^{\frac{3}{2}}\cdot e^{-\frac{r}{3a}}\cdot\frac{1}{3\sqrt{2}}\cdot\left(\frac{2r}{3a}\right)\left[4-\left(\frac{2r}{3a}\right)\right]$
$n = 3,\ \ell = 2$	$R_{3,2}(r) = \left(\frac{1}{3a}\right)^{\frac{3}{2}}\cdot\frac{1}{3\sqrt{10}}\cdot e^{-\frac{r}{3a}}\cdot\left(\frac{2r}{3a}\right)^2$
. . . . .	. . . . .

3.4. Funcţiile proprii ale atomului de hidrogen şi ionilor hidrogenoizi

Din paragrafele precedente se desprind următoarele concluzii :

1. Funcţia de undă completă este produsul între funcţia radială şi funcţiile unghiulare.

$$\psi(r,\theta,\varphi) = R_{n,\ell}(r)\cdot\Phi_m(\varphi)\cdot\Theta_{\ell,m}(\theta) =$$

$$= R_{n,\ell}(r)\cdot Y_{\ell,m}(\theta,\varphi) \qquad \text{V.55}$$

2. Funcţia de undă totală se exprimă prin trei numere cuantice notate cu n, ℓ şi m. Numărul cuantic principal n poate lua valorile 1,2,3,... ; numărul cuantic al momentului unghiular sau numărul cuantic secundar ℓ, are, pentru un n dat, valorile $0,1,2 \ldots n-1$; numărul cuantic magnetic m are valorile $\ell, \ell-1, \ell-2 \ldots 0 \ldots -\ell$ pentru un ℓ dat, deci $2\ell+1$ valori.

3. Energia electronului din atomul de hidrogen sau ionii hidrogenoizi este dată de expresia :

$$W_n = -\frac{m_o Z^2 e^4}{8\varepsilon_o^2 n^2 h^2} \qquad V.56$$

Ea depinde explicit numai de numărul cuantic principal n şi este negativă; este deci energie de legătură.

Aşa cum s-a văzut, în teoria lui Bohr numerele cuantice precum şi relaţiile dintre ele, se obţin pe baza unor postulate şi a unui model care, în multe cazuri, nu este compatibil cu experienţa. In mecanica ondulatorie aceste numere cuantice şi corelaţia dintre ele rezultă din condiţiile la limită impuse funcţiilor $\Phi(\varphi)$, $\Theta(\vartheta)$ şi $R(r)$ pe parcursul rezolvării ecuaţiilor la care satisfac aceste funcţii.

De fapt numerele cuantice şi regulile de cuantificare rezultă din experienţă, iar faptul că ele rezultă în mod logic din rezolvarea ecuaţiei lui Schrödinger în cazul sistemului considerat, este o dovadă că modelul oferit de mecanica ondulatorie este mai adecvat pentru descrierea fenomenelor subatomice, decît modelul Bohr-Sommerfeld.

S-a observat că în timp ce energia depinde doar de numărul cuantic principal, funcţia de undă V.55 este determinată de trei numere cuantice. Ţinînd seama de valorile pe care le pot avea numerele cuantice ℓ şi m, pentru un n dat, rezultă că unui

nivel de energie din atom, îi corespund n^2 stări. Dacă unei valori proprii a energiei îi corespund mai multe funcţii proprii, se spune că nivelul este degenerat. In acest caz, gradul de degenerare, adică numărul de funcţii proprii liniar independente, asociate unei energii date, este n^2.

In cazul atomului de hidrogen şi ionilor hidrogenoizi cele n^2 stări au aceeaşi energie dacă nu intervin factori externi care să perturbe "starea electronului". Un cîmp electric sau un cîmp magnetic extern sînt exemple de factori care micşorează gradul de degenerare.

In cazul atomilor cu mai mulţi electroni, mişcarea unui electron în cîmpul coulombian al nucleului este perturbată de prezenţa celorlaţi electroni, fapt care face ca stările corespunzătoare diferitelor valori ale numărului cuantic ℓ, pentru un n dat, să aibă energii diferite;

Stările corespunzătoare diferitelor valori ale numărului cuantic ℓ, pentru un n dat, se notează astfel :

n; ℓ =	0	1	2	3	4	. . . .
	ns	np	nd	nf	ng	. . .

Se pot defini deci următoarele stări electronice sau orbitali atomici :

1 s					
2 s	2 p				
3 s	3 p	3 d			
4 s	4 p	4 d	4 f		
5 s	5 p	5 d	5 f	5 g	
. . . . .					

Dă mai jos funcţiile de undă corespunzătoare stărilor atomului de hidrogen caracterizate de numărul cuantic n = 1, 2 şi 3.

Numere cuantice n	ℓ	m	Denumirea stării	Funcţia de undă
1	0	0	1	$\psi_{100} = \left(\frac{1}{\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{r}{a}}$
2	0	0	2 s	$\psi_{200} = \frac{1}{4}\left(\frac{1}{2\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(2 - \frac{r}{a}\right) e^{-\frac{r}{2a}}$
2	1	0	2 p	$\psi_{210} = \frac{1}{4}\left(\frac{1}{2\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \cos\theta \cdot e^{-\frac{r}{2a}} \cdot \frac{r}{a}$
2	1	1	2 p	$\psi_{211} = \frac{1}{8}\left(\frac{1}{\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{i\varphi} \cdot \frac{r}{a} \cdot e^{-\frac{r}{2a}} \cdot \sin\theta$
2	1	-1	2 p	$\psi_{21-1} = \frac{1}{8}\left(\frac{1}{\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-i\varphi} \cdot \frac{r}{a} \cdot e^{-\frac{r}{2a}} \cdot \sin\theta$
3	0	0	3 s	$\psi_{300} = \frac{2}{81}\left(\frac{1}{3\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \left(27 - 18\frac{r}{a} + 2\frac{r^2}{a^2}\right) \cdot e^{-\frac{r}{3a}}$
3	1	0	3 p	$\psi_{310} = \frac{2}{81}\left(\frac{1}{\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \left(6\frac{r}{a} - \frac{r^2}{a^2}\right) \cdot e^{-\frac{r}{3a}} \cdot \cos\theta$
3	1	1	3 p	$\psi_{311} = \frac{2}{81}\left(\frac{1}{2\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{+i\varphi} \cdot \left(6\frac{r}{a} - \frac{r^2}{a^2}\right) \cdot e^{-\frac{r}{3a}} \cdot \sin\theta$
3	1	-1	3 p	$\psi_{31-1} = \frac{2}{81}\left(\frac{1}{2\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-i\varphi} \cdot \left(6\frac{r}{a} - \frac{r^2}{a^2}\right) \cdot e^{-\frac{r}{3a}} \cdot \sin\theta$
3	2	0	3 d	$\psi_{320} = \frac{1}{81}\left(\frac{1}{6\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(3\cos^2\theta - 1\right) \cdot \frac{r^2}{a^2} \cdot e^{-\frac{r}{3a}}$
3	2	1	3 d	$\psi_{321} = \frac{1}{81}\left(\frac{1}{\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{i\varphi} \cdot \left(\frac{r}{a}\right)^2 \cdot e^{-\frac{r}{3a}} \cdot \sin\theta\cos\theta$

Numere cuantice n	ℓ	m	Denumirea stării	Funcţia de undă
3	2	-1	3 d	$\psi_{32-1} = \frac{1}{81}\left(\frac{1}{\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-i\varphi} \cdot \left(\frac{r}{a}\right)^2 \cdot e^{-\frac{r}{3a}} \sin\theta\cos\theta$
3	2	2	3 d	$\psi_{322} = \frac{1}{162} \cdot \left(\frac{1}{\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{r}{a}\right)^2 \cdot e^{-\frac{r}{3a}} \cdot e^{2i\varphi} \cdot \sin^2\theta$
3	2	-2	d	$\psi_{32-2} = \frac{1}{162}\left(\frac{1}{\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-2i\varphi} \cdot e^{-\frac{r}{3a}} \cdot \left(\frac{r}{a}\right)^2 \cdot \sin^2\theta$

4. Distribuţia radială şi unghiulară a densităţii de probabilitate

După cum s-a amintit, expresia $|\psi|^2 d\tau$ reprezintă probabilitatea ca electronul să se găsească undeva în volumul $d\tau$ din atom. Cantitatea $|\psi|^2$ este densitatea de probabilitate iar ψ este amplitudinea probabilităţii.

In cele ce urmează vom analiza variaţia densităţii de probabilitate funcţie de r, θ şi φ, ceea ce dă o imagine a distribuţiei probabilităţii prezenţiei electronului în spaţiul intraatomic. Vom analiza, pe rînd, distribuţia radială şi distribuţia unghiulară.

Dacă considerăm că $\psi_{n,\ell,m}(r,\theta,\varphi)$ este funcţia de undă care caracterizează proprietăţile ondulatorii ale electronului din atom, probabilitatea de a găsi electronul în jurul unui punct de coordonate r,θ,φ va fi :

$$w_{n,\ell,m}(r,\theta,\varphi)d\tau = |\psi_{n,\ell,m}(r,\theta,\varphi)|^2 r^2 dr \sin\theta\, dr\, d\varphi\, d\theta \qquad V.57$$

Notînd cu $d\Omega$ elementul de unghi solid $\sin\Theta\, d\varphi\, d\Theta$ şi folosind relaţia V.55 pentru $\psi_{n,\ell,m}$, putem scrie probabilitatea sub forma :

$$w_{n,\ell,m}(r,\Theta,\varphi)r^2\, dr\, d\Omega = R^2_{n,\ell}(r)\, r^2 dr\, |Y_{\ell,m}(\Theta,\varphi)|^2\, d\Omega \qquad V.58$$

Dacă integrăm V.58 în raport cu toate unghiurile $d\Omega$, obţinem probabilitatea de a găsi electronul în pătura sferică cu razele r şi r+ dr. Să notăm această probabilitate prin $w_{n,\ell}(r)\, dr$. Deci

$$w_{n,\ell}(r)\, dr = R^2_{n,\ell}(r)\, r^2\, dr \qquad V.59$$

Funcţia radială $R_{n,\ell}$ conţine factorul $(-\frac{2r}{na})$. Pentru $r \gg \frac{1}{n}\, a$ probabilitatea scade repede spre zero, de unde putem aprecia că lungimea $\frac{na}{2}$ aproximează dimesiunile atomului. De aici rezultă semnificaţia lungimii a.

Să vedem care este distribuţia radială a funcţiei de undă şi a densităţii de probabilitate în cîteva cazuri concrete.

Considerăm funcţia radială a orbitalului 1s pentru atomul de hidrogen. Variaţia funcţiei $R_{1,0}(r)$ cu distanţa faţă de nucleu este arătată în figura V. 2.a. Densitatea de probabilitate este :

$$w_{1,0}(r) = N^2_{1,0} \cdot r^2 \cdot e^{-\frac{2r}{a}}$$

unde $N_{1,0}$ este o constantă. Variaţia acestei funcţii cu distanţa este prezentată în figura V.2 .b. Rezultă că densitatea de

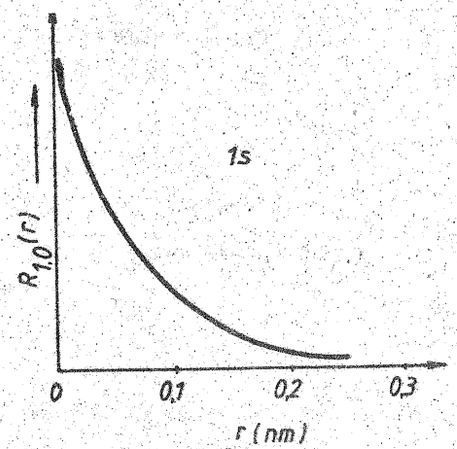


Fig.V.2 .a

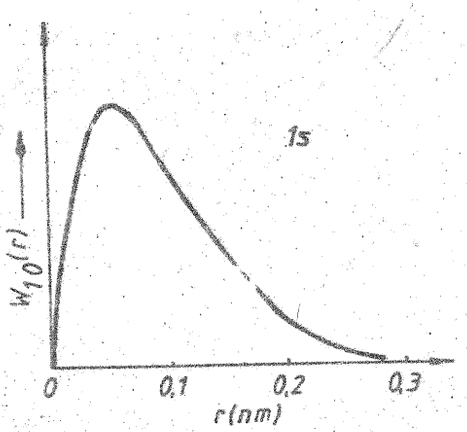


Fig.V.2 .b

probabilitate radială prezintă o distribuţie cu un maxim situat la o distanţă, faţă de nucleu, egală cu raza primei orbite din modelul atomic dat de Bohr. Pentru $r = 0$ şi $r \longrightarrow \infty$, densitatea de probabilitate radială este zero.

Pentru starea 2 s funcţia radială este :

$$R_{2,0}(r) = N_{2,0} \cdot (2 - \frac{r}{a}) \cdot e^{-\frac{r}{2a}}$$

unde $N_{2,0}$ este o constantă. Pentru densitatea de probabilitate se obţine expresia :

$$W_{2,0}(r) = N^2_{2,0}(2 - \frac{r}{a})^2 r^2 \cdot e^{-\frac{r}{a}}$$

care exprimă o distribuţie mai complexă. Reprezentarea grafică a funcţiilor $R_{2,0}(r)$ şi $W_{2,0}(r)$ sînt date în figura V. 3.

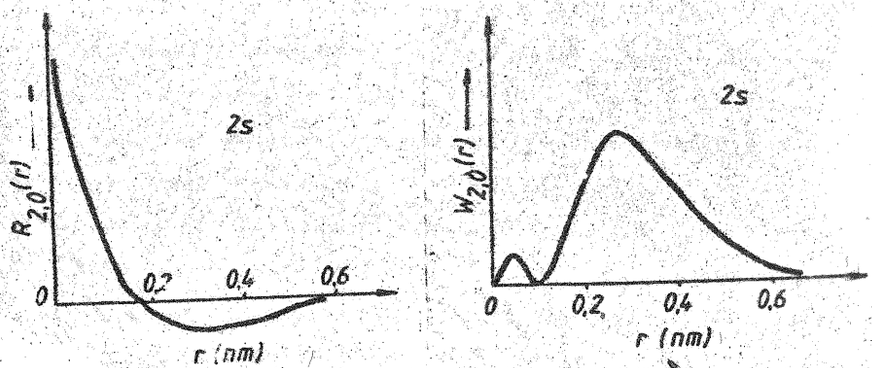


Fig.V. 3

Primul maxim al probabilităţii de distribuţie se obţine la distanţă $r_1 = 0,8\ a$ iar al doilea, la distanţa $r_2 = 5,2\ a$. Intensitatea maximului al doilea este mult mai mare decît a primului maxim, de unde deducem că probabilitatea ca electronul să se găsească la distanţa r_2 faţă de nucleu este mai mare decît probabilitatea de a se găsi la distanţa r_1.

In general, pentru o stare ns se găseşte o distribuţie cu n maxime. Intensitatea cea mai mare o are maximul cel mai îndepărtat iar pe măsură ce n creşte, primele maxime sînt situate tot mai aproape de nucleu iar ultimul tot mai departe.

Din grafice se vede că numărul nodurilor funcţiei de undă $R_{n,\ell}$ este egal cu numărul cuantic radial, care, după cum s-a văzut, este legat de numărul cuantic principal şi secundar prin relaţia

$$k = n_r = n - \ell - 1$$

Menţionăm că nodurile nu sînt puncte, ci suprafeţe nodale, căci atunci cînd am definit probabilitatea radială $w_{n,\ell}$, am considerat efectuată integrala pentru toate unghiurile $d\Omega$. Deci în starea caracterizată de numerele cuantice n şi ℓ, există $n_r = n - \ell - 1$ suprafeţe nodale de formă sferică.

Pentru stările ns distribuţia norului electronic se întinde de-a lungul razei, ceea ce ar corespunde trecerii de la orbitele circulare la orbitele eliptice cu o excentricitate tot mai mare. Faptul că intensitatea primului maxim este foarte mică în comparaţie cu ultimul, poate fi pus în legătură, în cazul unei corespondenţe cu atomul lui Bohr, cu faptul că timpul de rămînere al electronului în apropierea nucleului, unde se mişcă foarte repede, este mult mai mic decît timpul cît electronul se găseşte mai departe de nucleu unde se mişcă mult mai încet.

Să considerăm, în continuare, stări de tipul 2p, 3d etc., deci stări pentru care $\ell = n-1$. Pentru starea 2p se obţine

$$w_{21}(r) = N_{21}^2 \cdot \left(\frac{r}{a}\right)^2 \cdot e^{-\frac{r}{a_1}} \cdot r^2$$

Dacă se face derivata acestei funcţii şi se anulează, se obţine

$$r = 4\ a = 2^2 a$$

deci un singur maxim ca şi în cazul stării ls, cu deosebirea că este plasat în altă parte.

Pentru stări asemănătoare (3 d, 4 f,...) se obţin, de asemenea, distribuţii cu un singur maxim dar la distanţe diferite, cum se vede mai jos (figura V. 4)

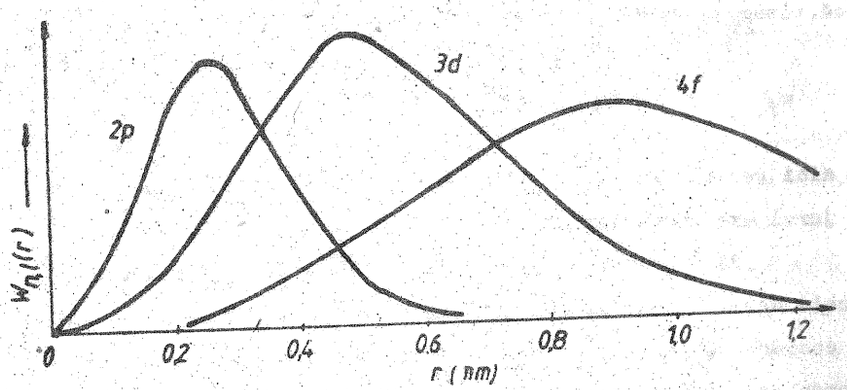


Fig.V. 4

starea	ls	2p	3d	4f	...
r_{max}	a	$2^2 a$	$3^2 a$	$4^2 a$	...

Dacă încercăm să facem o corespondenţă cu modelul lui Bohr, observăm că stările menţionate (ls, 2p, 3d, ...) corespund,

în teoria lui Bohr, la stări în care electronul gravitează pe orbite circulare. Spre deosebire însă de teoria lui Bohr, unde electronul se poate afla numai la distanţa $r = a$ de nucleu, în mecanica cuantică probabilitatea de prezenţă a electronului este diferită de zero, practic în tot spaţiul, devenind nulă numai la distanţă infinit de mare de nucleu.

Un deosebit interes îl prezintă studiul distribuţiei densităţii de probabilitate în funcţie de unghiurile θ şi φ.

Dacă integrăm ecuaţia V.62 în raport cu r, de la zero la infinit, obţinem probabilitatea ca electronul să se găsească undeva în unghiul solid $d\Omega$ (funcţia $R_{\ell,m}$ este normată)

$$w_{\ell,m}(\theta,\varphi)\, d\Omega = \left| \overline{Y}_{\ell,m}(\theta,\varphi) \right|^2 d\Omega \qquad \text{V.60.a}$$

Dacă ţinem seama de forma funcţiei $\overline{Y}_{\ell,m}$, rezultă :

$$w_{\ell,m}(\theta)\, d\Omega = N^2_{\ell,m} \left[\sin^{|m|}\theta \cdot P^{|m|}(\cos\theta) \right]^2 d\Omega \qquad \text{V.60}$$

De aici rezultă că norul electronic prezintă o simetrie de rotaţie în jurul axei după care se ia proiecţia momentului cinetic.

Să considerăm cîteva stări concrete şi să construim graficele densităţilor de probabilitate $w_{\ell,m}$. Vom folosi un sistem de coordonate polare; pe razele vectoare, trasate din originea coordonatelor (unde considerăm nucleul), sub unghiuri θ corespunzătoare, sînt delimitate segmente proporţionale cu valorile mărimii $w_{\ell,m}$, iar extremităţile acestor segmente sînt unite printr-o curbă continuă.

Pentru starea $\ell = 0$, $m = 0$ probabilitatea $w_{m,\ell}$ devine :

$$w_{00} \left[P_0^0 \right]^2 = \frac{1}{4\pi}$$

UNIV. „AL. I. CUZA" BIBL. DE FIZICĂ

Rezultă că nu depinde de unghiul θ şi deci avem o simetrie sferică.

Pentru starea $p(\ell = 1,\ m = 0, \pm 1)$ se găsesc următoarele expresii ale probabilităţii :

$$w_{1,\pm 1}(\theta) = \frac{3}{8\pi} \sin^2\theta$$

$$w_{1,0}(\theta) = \frac{3}{4\pi} \cos^2\theta$$

Reprezentările grafice ale acestor funcţii sînt date în fig.V.5

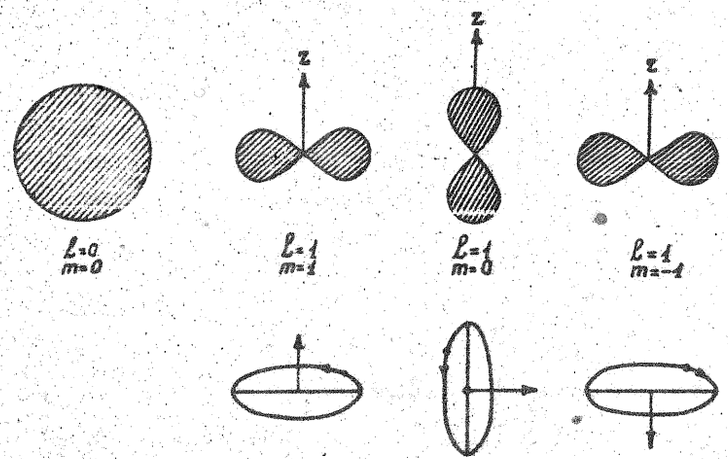


Fig.V.5

alături de distribuţia, cu simetria sferică, corespunzătoare stării s. Sub fiecare distribuţie indicăm şi orientarea corespunzătoare a orbitei lui Bohr.

In cadrul modelului lui Bohr, nu există orbite corespunzătoare stării s. Comparînd distribuţia probabilităţilor în cazul stării p cu orientarea orbitelor din modelul lui Bohr, vedem că acestea din urmă corespund probabilităţii maxime. De exemplu, în

cazul $m = \pm 1$, după teoria lui Bohr, probabilitatea este diferită de zero numai în planul orbitei ($\theta = \frac{\pi}{2}$) pe cînd în mecanica cuantică ea este diferită de zero şi pentru alte valori ale unghiului θ.

In cazul stării d($\ell = 2$, $m = \pm 2, \pm 1, 0$) se obţin următoarele expresii pentru probabilitatea unghiulară

$$w_{2,\pm 2} = N^2_{2,2} \cdot \sin^4 \theta$$

$$w_{2,\pm 1} = N^2_{2,1} \cdot \sin^2 \theta \cos^2 \theta$$

$$w_{2,0} = N^2_{2,0} (3 \cos^2 \theta - 1)^2$$

Reprezentările grafice corespunzătoare sînt date în fig.V.6

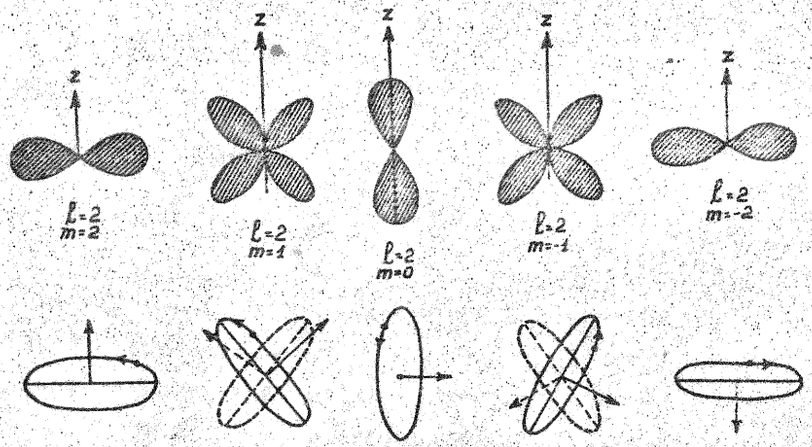


Fig.V.6

unde sînt indicate şi orientările orbitelor lui Bohr corespunzătoare stărilor date. Se observă că şi în acest caz, orbitele lui Bohr corespund probabilităţilor maxime.

Dacă se consideră stări cu ℓ mai mare, se obţin diagrame din ce în ce mai aplatizate deci distribuţia norului electronic se concentrează tot mai mult în apropierea planului în care se găsesc orbitele lui Bohr. In cazul stărilor cu ℓ mare, deosebirea între ℓ şi $n_\varphi = \ell + 1$ este tot mai mică, ceea ce justifică corespondenţa mai bună cu teoria lui Bohr decît în stările cu ℓ mic.

Menţionăm că distribuţia norului electronic joacă un rol important în studiul proceselor de interacţiune dintre atomi, în special în problema formării legăturii chimice.

5. Elemente privind spectrele optice emise de atomii metalelor alcaline

Studiul experimental al spectrelor emise de atomii cu mai mulţi electroni a scos în evidenţă o complexitate mare a spectrelor optice în raport cu cele emise de atomul de hidrogen. S-a stabilit, de asemenea, că atomii cu acelaşi număr de electroni de valenţă (optici) emit spectre cu aceeaşi structură ceea ce dovedeşte că aceşti electroni joacă un rol esenţial în emisia spectrelor optice.

Rydberg a arătat, încă din anul 1890, că termenul spectral pentru atomii cu mai mulţi electroni se poate scrie sub forma :

$$T = \frac{R}{(n + \Delta)^2}$$

unde n este un număr întreg iar Δ este o corecţie subunitară caracteristică elementului care emite seria. Teoria lui Bohr n-a reuşit să explice structura spectrelor emise de atomii cu mai mulţi electroni. Acest lucru a fost realizat, în parte, de modelul cuantic-ondulatoriu desvoltat de L.de Broglie şi Schrödinger. Se stabileşte

că energia nivelelor depinde şi de numărul cuantic secundar l fapt ce explică existenţa celor patru serii puse în evidenţă la atomii complexi; seria principală, seria difuză, seria fină şi seria fundamentală.

Schiţăm mai jos unele etape din rezolvarea ecuaţiei lui Schrödinger pentru atomii complexi, cu un singur electron optic- atomii metalelor alcaline. Considerăm atomul unui metal alcalin care conţine Z electroni. Intr-o primă aproximaţie putem considera că cei Z - 1 electroni interiori (pături complete) a căror sarcină negativă este - (Z-1)e, împreună cu nucleul de sarcină pozitivă + Ze, constituie un "nucleu efectiv" cu sarcina +e. In cîmpul acestui nucleul efectiv se mişcă ultimul electron, slab legat în atom, numit electron optic sau electron de valenţă. In această aproximaţie am obţinut un sistem format dintr-un nucleu de sarcină +e şi un electron, deci un sistem analog cu atomul de hidrogen. Dar nucleul atomului de hidrogen şi al ionilor hidrogenoizi este rigid şi are diametrul de ordinul de mărime a 10^{-15} m, în timp ce "nucleul efectiv" este un sistem deformabil, cu dimensiuni de ordinul de mărime a 10^{-10} m.

In cazul atomului de hidrogen electronul se mişcă în cîmpul coulombian al unei sarcini practic punctuale, în timp ce cîmpul nucleului "efectiv" al atomilor metalelor alcaline nu poate fi aproximat cu un astfel de cîmp. Existenţa electronilor din acest nucleu complex perturbă starea electronului de valenţă şi ca urmare nivelele ns, np, nd,... au energii diferite. Degenerarea care există la atomul de hidrogen, în cazul atomilor complexi este înlăturată. Aşa se explică existenţa mai multor tipuri de termeni spectrali la metalele alcaline şi la ceilalţi atomi cu mai mulţi electroni.

Nucleul "efectiv" al atomilor cu mai mulţi electroni

poate fi deformat de însuşi electronul de valenţă care, în mişcarea sa în jurul acestui nucleu efectiv, atrage sarcinile pozitive şi respinge electronii din învelişul electronic; apare deci o polarizare a nucleului efectiv. Rezultă că peste cîmpul unei sarcini punctiforme se suprapune cîmpul unui dipol sau al unui sistem mai complex de sarcini. Din această cauză energia potenţială a electronului din atom trebuie scrisă sub forma unei serii :

$$W(r) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} - c_1\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} - c_2\frac{e^3}{4\pi\varepsilon_0 r^3}\cdots \qquad V.61$$

Primul termen reprezintă energia potenţială a electronului în cîmpul sarcinii +e, al doilea reprezintă energia electronului în cîmpul unui dipol etc. In prima aproximaţie ne putem opri la primii doi termeni, deci energia potenţială a electronului o vom scrie sub forma :

$$W(r) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} - c_1\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}$$

unde c_1 este o constantă care are dimensiunile unei lungimi.

Folosind această expresie pentru energia potenţială, să scriem ecuaţia lui Schrödinger pentru atomii elementelor alcaline:

$$\Delta\psi + \frac{2m_0}{\hbar^2}\left[W + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + c_1\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}\right]\psi = 0 \qquad V.62$$

Vom considera o soluţie de aceiaşi formă ca la atomul de hidrogen

$$\psi(\varphi,\theta,r) = R(r)\cdot\Theta(\theta)\cdot\Phi(\varphi)$$

Inlocuind în ecuaţie, se separă variabilele şi apare schimbată, faţă de atomul de hidrogen, doar ecuaţia diferenţială care dă funcţia radială. Ea va mai conţine, în plus, termenul al doilea din

energia potenţială, deci :

$$\frac{d^2R}{dr} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr} + R\left[\frac{2m_0 W}{\hbar^2} + \frac{2m_0 e^2}{4\pi\varepsilon_0 r \hbar^2} + \frac{2m_0}{\hbar^2}\cdot c_1\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}\right] = 0$$

Această ecuaţie devine, formal, identică cu ecuaţia radială pentru atomul de hidrogen (V.38) dacă notăm coeficientul lui $1/r^2$ astfel :

$$\ell'(\ell'+1) = \ell(\ell+1) - c_1\frac{2m_0}{\hbar^2}\cdot\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \qquad V.63$$

Se obţine o ecuaţie de gradul II în ℓ' care ne permite să-l exprimăm pe ℓ' în funcţie de ℓ. Din rezolvarea ecuaţiei rezultă

$$\ell' = -\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\sqrt{(2\ell+1)^2 - c_1\frac{8m_0 e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}}$$

Reţinem doar soluţia cu semnul + în faţa radicalului şi scoatem forţat de sub radical expresia $(2\ell+1)$:

$$\ell' = -\frac{1}{2} + \frac{2\ell+1}{2}\sqrt{1 - c_1\frac{8m_0 e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar^2(2\ell+1)^2}}$$

Dezvoltînd radicalul în serie obţinem, după unele calcule,

$$\ell' = \ell - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{c_1 m_0 e^2}{\hbar^2(\ell+1/2)} = \ell - \Delta$$

unde

$$\Delta = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{c_1 m_0 e^2}{\hbar^2(\ell+1/2)}$$

Scriem ecuaţia în R cu ajutorul lui ℓ' şi rezolvînd-o la fel ca şi la atomul de hidrogen, obţinem, pentru energia totală a electronului din atom, expresia :

$$W_{n^*,\ell'} = -\frac{m_0 e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2(k+\ell'+1)^2} = -\frac{m_0 e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^{*2}}$$

unde am notat

$$k + \ell' + 1 = n^*$$

prin analogie cu atomul de hidrogen unde

$$k + \ell + 1 = n$$

iar $n = 1,2,\ldots$ este numărul cuantic principal.

Dar

$$\ell' = \ell + \Delta$$

deci

$$W_{n,\ell} = -\frac{m_0 e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2(k+\ell+1+\Delta)^2} = -\frac{m_0 e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2(n+\Delta)^2} \qquad V.64$$

Precizăm că soluţia aproximativă a ecuaţiei lui Schrödinger şi deci expresia energiei, este valabilă în ipoteza că electronul de valenţă se află la o distanţă mare de nucleu pentru ca interacţiunea lui cu ceilalţi electroni din atom să poată fi considerată ca o perturbaţie mică, care se suprapune atracţiei coulombiene a restului atomic.

Corecţia Δ conţine explicit numărul cuantic secundar ℓ de unde rezultă că valorile proprii ale energiei sînt exprimate, în acest caz, atît prin numărul cuantic principal n cît şi prin numărul cuantic secundar ℓ. In cazul acestor atomi, degenerarea care există la nivelele atomului de hidrogen este înlăturată. Pentru un n dat vom avea n valori pentru energie, fiecare corespunzînd unei valori a numărului cuantic ℓ. Nivelele care, în cazul atomului de hidrogen, sînt confundate, la atomii mai complecşi sînt perturbate în mod diferit ca urmare a interacţiunii electronului de valenţă cu ceilalţi electroni; această perturbare duce la separarea nivelelor respective. Aşa se explică existenţa mai multor tipuri de termeni spectrali, la atomii cu o structură mai complexă.

Forma generală a termenului spectral este

$$T_{n,\ell} = \frac{R}{n^{*2}} = \frac{R}{(n + \Delta)^2} \qquad V.65$$

unde n^* se numeşte număr cuantic efectiv. Pentru un n dat, corecţia Δ are diferite valori în funcţie de valoarea numărului cuantic secundar ℓ, corecţiile respective notîndu-se cu s, p, d, f, ... după cum numărul cuantic secundar are valorile 0, 1, 2, 3, ... Definim deci termeni spectrali de forma

$$T_{ns} = \frac{R}{(n + s)^2} \; ; \quad T_{np} = \frac{R}{(n + p)^2} \; ; \quad T_{nd} = \frac{R}{(n + d)^2} \; \ldots$$

Corecţiile s, p, d, ... denumite şi corecţiile Rydberg, au diferite valori astfel încît $|s|>|p|>|d|>|f|$ ... Rezultă că cea mai perturbată este starea s, apoi starea p etc. Acest lucru este uşor de explicat dacă ţinem seama de următoarele : în cadrul teoriei lui Bohr-Sommerfeld stărilor ns le corespund, ca traiectorii, elipsele cu cea mai mare excentricitate. Rezultă că pe anumite porţiuni ale traiectoriei, electronul de valenţă pătrunde mult în "restul atomic" şi deci interacţiunea electron-rest atomic este foarte puternică. Vorbim în acest caz de orbite penetrante. In celelalte stări electronul gravitează pe orbite cu o excentricitate mai mic, deci probabilitatea ca electronul să pătrundă în "restul atomic" este mai mică.

In tabelul V.4. sînt prezentate corecţiile s, p, d, f, pentru elementele alcaline.

Tabelul V.4

Elementul	Starea fundamentală	s	p	d	f
$_1H$	1 S	0	0	0	0
$_3Li$	2 S	0,41	0,04	0	0
$_{11}Na$	3 S	1,37	0,88	0,01	0
$_{19}K$	4 S	2,23	1,77	0,15	0,01
$_{37}Rb$	5 S	3,20	2,72	1,23	0,01
$_{55}Cs$	6 S	4,13	3,67	2,45	0,02

In spectroscopie se obişnuieşte să se noteze termenii spectrali sub forma :

$$\frac{R}{(n+s)^2} \rightarrow nS \; ; \quad \frac{R}{(n+p)^2} \rightarrow nP \; ; \quad \frac{R}{(n+d)^2} \rightarrow nD \text{ etc.}$$

Un studiu experimental sistematic al spectrelor emise de atomii elementelor alcaline a pus în evidenţă patru tipuri de serii spectrale care se pot exprima prin termenii spectrali amintiţi mai sus, după cum urmează :

- seria principală

$$\tilde{\nu}_p = nS - n'P = \frac{R}{(n+s)^2} - \frac{R}{(n'+p)^2}$$

- seria difuză (sau prima serie secundară)

$$\tilde{\nu}_d = nP - n'D = \frac{R}{(n+p)^2} - \frac{R}{(n'+d)^2}$$

- seria fină (sau a doua serie secundară)

$$\tilde{\nu}_s = nP - n'S = \frac{R}{(n+p)^2} - \frac{R}{(n'+s)^2}$$

- seria fundamentală (seria Bergmann)

$$\tilde{\nu}_f = nD - n'F = \frac{R}{(n+d)^2} - \frac{R}{(n'+f)^2}$$

Se observă că tranziţiile conţinute în cele patru tipuri de serii spectrale respectă regula de selecţie $\Delta l = \pm 1$.

Menţionăm însă că în spectrele metalelor alcaline se observă şi unele linii interzise constituind excepţii de la regulile de selecţie. Ca exemplu amintim : pentru Li, linia $\lambda = 319,5$ nm corespunzătoare tranziţiei 2S - 3D iar pentru $_{11}$Na linia $\lambda = 342,7$ nm corespunzătoare tranziţiei 3S - 3D.

Să scriem seriile pentru atomiide $_{11}$Na pentru care electronul de valenţă, în starea fundamentală a atomului, se găseşte pe nivelul $n = 3$.

$$\tilde{\nu}_p = 3S - n'P \; ; \quad n' \geqslant 3$$
$$\tilde{\nu}_d = 3P - n'D \; ; \quad n' \geqslant 3$$
$$\tilde{\nu}_s = 3P - n'S \; ; \quad n' > 3$$
$$\tilde{\nu}_f = 3D - n'F \; ; \quad n' > 3$$

Starea 3F nu poate exista, deoarece întotdeauna $l < n$. Starea 3S este starea fundamentală a atomului de sodiu; toate celelalte stări sînt excitate. Prima linie din seria principală este emisă la tranziţia atomului din prima stare excitată în starea fundamentală. Ea este numită tranziţie de rezonanţă iar linia emisă este numită linie de rezonanţă. Excitarea acestei linii necesită cea

mai mică energie. Tranziţiile corespunzătoare acestor linii (este vorba şi de alţi atomi) sînt cele mai probabile şi ca urmare prezintă cea mai mare intensitate. Lungimea de undă care se emite la tranziţia 3S - 3P este $\lambda = 5890$ nm

In cazul altor tranziţii, spectrul emis este mai complex decît spectrul de absorbţie. Dacă, de exemplu, excităm atomii de sodiu cu o radiaţie în ultraviolet, de lungime de undă $\lambda = 330,2$ nm corespunzătoare tranziţiei 3S → 4P, spectrul emis va mai conţine, pe lîngă lungimea de undă absorbită şi alte lungimi de undă după cum rezultă din fig.V.7 . In acest caz tranziţia spre starea fundamentală se poate face fie, direct şi atunci se emite lungimea de undă absorbită (folosită pentru excitare), fie în trepte, trecînd prin alte stări intermediare (4S - 4P ; 3P -4S; 3S - 3P). Ultima tranziţie este linia galbenă a sodiului (linia de rezonanţă), iar celelalte sînt emise în infraroşu.

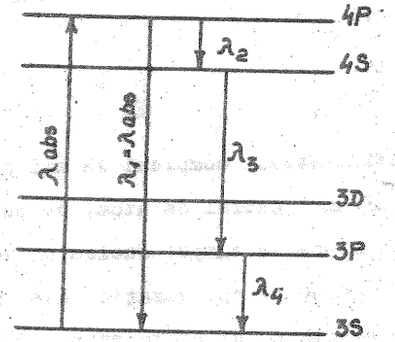


Fig.V. 7

Spectrele celorlalte metale alcaline se aseamănă cu spectrul sodiului. Trebuie ţinut seama însă că starea fundamentală a atomului este alta şi anume :

Li	Na	K	Rb	Cs	Pr
2S	3S	4S	5S	6S	7S

In fig.V.8 prezentăm spectrul complet al sodiului.

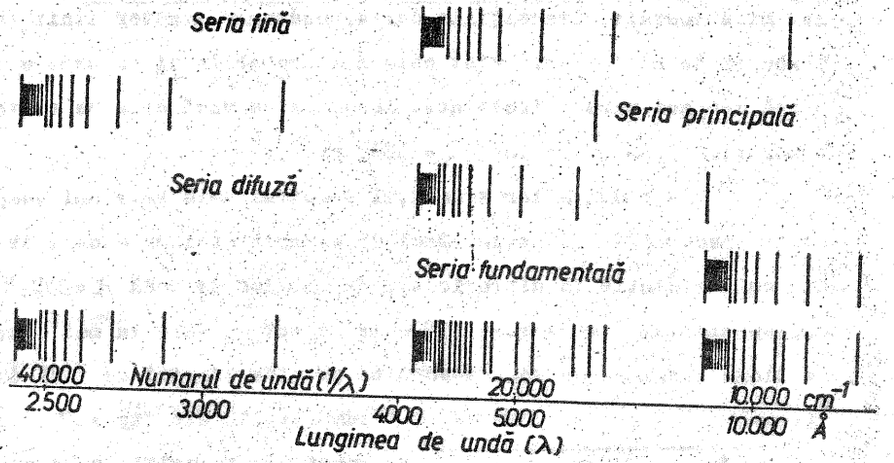


Fig.V.8

Termenii spectrali pentru atomii complexi se mai pot scrie şi sub altă formă. In cazul unui astfel de atom, nu putem considera că fiecare electron se mişcă în cîmpul nucleului independent de ceilalţi electroni. Cu o oarecare aproximaţie însă, acţiunea celorlalţi electroni asupra electronului optic se poate înlocui printr-un cîmp de intensitate medie efectivă care are o simetrie sferică şi descreşte cu creşterea distanţei r a electronului considerat faţă de nucleu. Energia potenţială suplimentară a electronului în acest caz va fi funcţie doar de distanţa r iar energia potenţială totală a electronului în cîmpul nucleului cît şi a celorlalţi electroni se va scrie sub forma :

$$W(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + W'(r) \qquad V.66.a$$

Prezenţa sarcinii electronilor care se interpun între nucleu şi